目　录

上　册

下　册

第七章　晶体的衍射效应及其应用

当X射线、光子、电子和中子等粒子流穿过晶体时，这些粒子流被晶体的电子、原子核散射和吸收，从而显示出散射等效应，其中相干散射是人们关心的散射，因为它已经发展成为研究晶体结构及其完整性的有效方法．X射线衍射、电子衍射和中子衍射广泛应用于近代晶体学的研究．

近年来，激光技术的新发展给晶体的研究带来了一个可喜的前景，即有可能实现X射线激光全息照相来直接观察晶体结构的原子排列和它们间的相互配置．

本章将扼要地介绍X射线衍射的最基本原理和它在晶体生长中的某些应用，同时对电子衍射和中子衍射也作些简单的介绍，从而为学习晶体结构及观测晶体结构缺陷等提供初步的理论与实验基础．

§7.1　晶体衍射几何学

晶体衍射几何学只涉及衍射线束的方向，而不考虑其强度．当晶面满足衍射的几何条件时，某些衍射线束的强度可以为零，所以说晶体衍射几何学仅是考虑了晶体产生衍射的必要条件，要想观察到晶体产生的衍射线，还必须满足结构因子不为零这个充分条件．

晶体衍射几何学渊源于X射线衍射，然后推广到电子衍射、中子衍射等方面．无论是X射线衍射或电子衍射，其衍射几何学的规律是一样的，它们均可以用劳厄（Max von Laue）衍射方程、布喇格（Bragg）反射公式或厄瓦耳（P. P. Ewald）作图法来表达的．

7.1.1 劳厄衍射方程

1895 年德国科学家伦琴 (W. C. Röntgen) 首先发现，当高速运动的电子碰到障碍物时,大部分能量转变为热能,同时还产生一种射线,但由于当时对这种射线的性质尚未弄清楚,因此称这种射线为X射线. X射线被发现后,科学家们利用光栅做了许多衍射实验,但结果都失败了,失败的关键在于X射线的波长很短，所用的光栅常数过大，故不能产生衍射. 当时对于晶体点阵结构理论已经发展得十分完善了,如 1890 年俄国结晶学家费德罗夫 (E. C. Фёдоров) 已推导出了 230 种空间群；1897 年巴劳 (W. Barlow) 等人已提出了简单离子晶体结构模型，其相邻原子间的距离在 10^{-8}cm 的数量级. 所有这些工作启示人们有可能利用晶体作为自然光栅来研究X射线的衍射效应，这就将晶体点阵结构理论与光的波动理论联系到同一个实验上.

1912 年劳厄和两个青年学生福里德里 (Friedrich) 和尼平 (Knipping) 用硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 晶体摄取了世界上第一张X射线衍射图,他们的实验如图 7.1 所示.

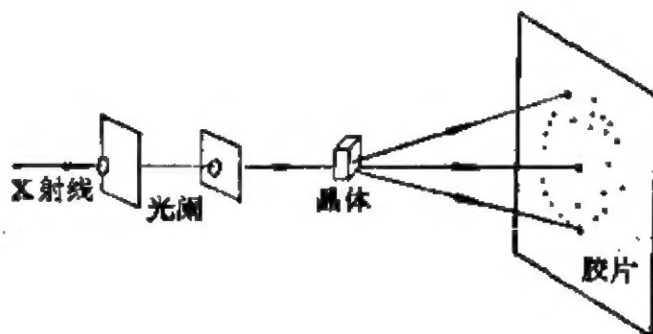


图 7.1 劳厄衍射实验示意图.

这项开创性工作的成功,大大地促进了晶体学的发展,诞生了两门新兴的学科——晶体X射线学和X射线光谱学.

晶体对X射线的衍射，归根结底乃是晶体中原子的电子对X射线的相干散射. 当X射线电磁波作用于电子后，电子在其电场力作用下,将跟随着X射线的电场一起振动,成为一个发射电磁波

的波源，其振动频率与X射线频率相同，如图 7.2 所示。

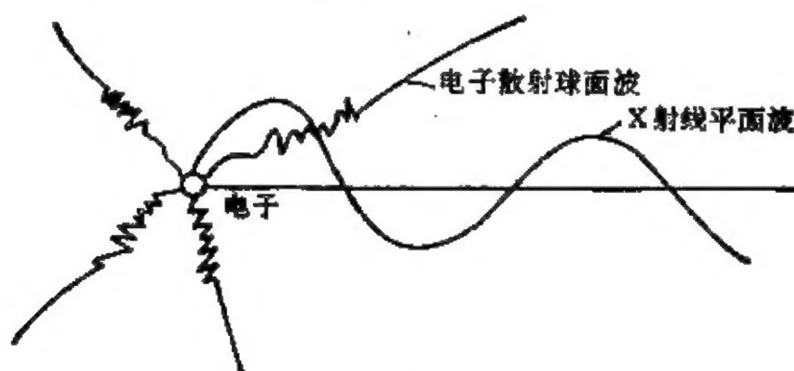


图 7.2 电子随X射线的振动情况示意图.

显然，一个单原子能使一束X射线向空间所有方向散射. 但数目很大的原子在三维空间里呈点阵形式排列成晶体时，由于散射波之间的互相干涉，所以只有在某些方向上才产生衍射.

设有一束平行的单色X射线，入射到原子列 A，B 两个相邻原子时，X射线被 A，B 两个原子散射，当散射线位相相同或两散射线的光程差 Δ 为波长的整数倍时，两散射线相干而加强，如图 7.3 所示.

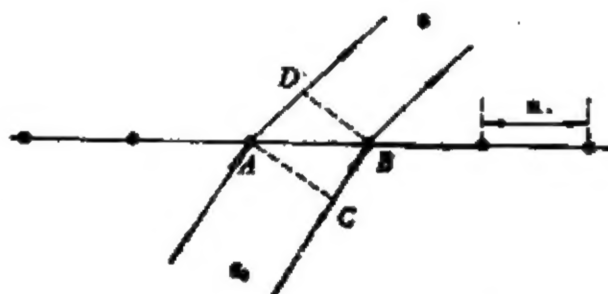


图 7.3 原子列对X射线的衍射.

在图 7.3 中，$\mathbf{s}_0$、$\mathbf{s}$ 分别为入射线束与衍射线束方向的单位矢量，$\mathbf{a}$ 为点阵单位矢量，自 A，B 分别作 $AC\perp\mathbf{s}_0$、$BD\perp\mathbf{s}$，其光程差

$$\Delta = AD - BC,\ AD = \mathbf{a}\cdot\mathbf{s},\ BC = \mathbf{a}\cdot\mathbf{s}_0.$$

这样，两散射线加强的条件为

$$\mathbf{a}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) = \Delta = h\lambda, \tag{7.1}$$

式中 h 为整数，λ 为X射线波长.

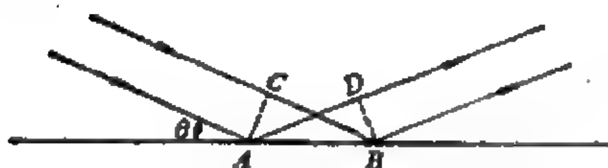
推广到三维晶体时，则衍射线加强的条件为

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) &= h\lambda, \\ \mathbf{b}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) &= k\lambda, \\ \mathbf{c}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) &= l\lambda, \end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

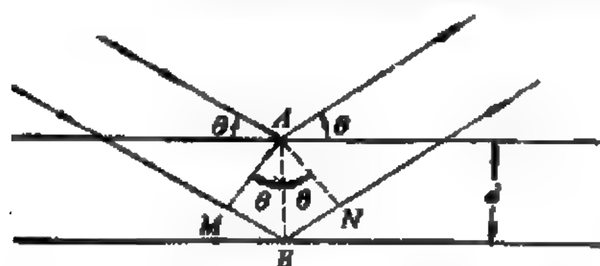
式中 **a**, **b**, **c** 为晶胞单位矢量，h, k, l 均为整数，称为晶体的衍射指数，这个式子称为劳厄衍射方程。

7.1.2 布喇格反射公式

如果我们将X射线的衍射看作反射，则必须将衍射指数与晶体点阵的面指数联系起来。



(A) 从同一个原子面上不同原子的反射



(B) 从两个相邻原子面上原子反射

图 7.4 布喇格反射.

当一束平行X射线以 θ 角入射到点阵平面上时，如发生衍射，则要求 A, B 两原子的光程差 Δ 为波长的整数倍，即

$$\Delta = MB + BN = 2d\sin\theta = n\lambda, \tag{7.3}$$

式中 d 为面网间距，n 为任意正整数，θ 称为掠（反）射角，当 θ 满足式(7.3)时，将发生反射。式(7.3)就是布喇格反射公式。它可用来确定X射线反射方向，也可用来确定电子在晶面上反射方向等。如果已经知道X射线的波长 λ，利用这一公式，通过实验，则可以求得面网间距 d 以及它的方位。如果已知道晶体的面网间距 d，反过来又可以求得X射线的波长。

由于 $\sin\theta \leqslant 1$，所以 $\frac{n\lambda}{2d} \leqslant 1$. 当 $n = 1$ 时，则 $\lambda \leqslant 2d$，此时才能得到反射面 (hkl) 的衍射。若将式(7.3)改写为

$$2d\sin\theta = \lambda, \tag{7.4}$$

这意味着在面网间距为 d 的阵点平面族中，还插入了一组虚构的平面，其面网间距为原来的 $\frac{1}{n}$，光程差为原来的 n 倍，亦即来自

面网间距为 d' 的反射面 (hkl) 的反射，这可作为面网间距

$$d=\frac{d'}{n}$$

的 (nh, nk, nl) 面上的一级反射，nh, nk, nl 为衍射指数。 n 为通过相邻点阵平面光程差的波数，又称为衍射级数。例如晶面(110) 可产生 110，220，330 反射，而衍射 110，220，330 分别为相应的一级、二级和三级衍射。

劳厄衍射方程和布喇格反射公式都是确定晶体的X射线衍射方向，实质上，它们是一样的，只是表达的形式不同而已。在布喇格反射公式中是把衍射看作反射的，既然可以看作是反射，那么，入射角就应等于反射角，入射线、反射线与反射阵点平面的法线，就应在同一平面上，但是X射线的反射与可见光的反射不同，例如：X射线反射只有在一定数目的入射角 (θ) 中才能发生，而可见光波反射，可以在任意入射角都可以发生的。X射线被晶体的原子平面反射时，不仅是发生在晶体表面上，而且晶体内部的原子平面也同时参与反射，而可见光的反射则仅仅发生在两种介质的界面上。

7.1.3 厄瓦耳作图法

关于倒易点阵的基本概念、性质以及它与原点阵间的相互换算关系等，在 § 2.4 中已作过比较详细的介绍，下面来考察一下倒易点阵在诠释衍射几何条件中的应用。

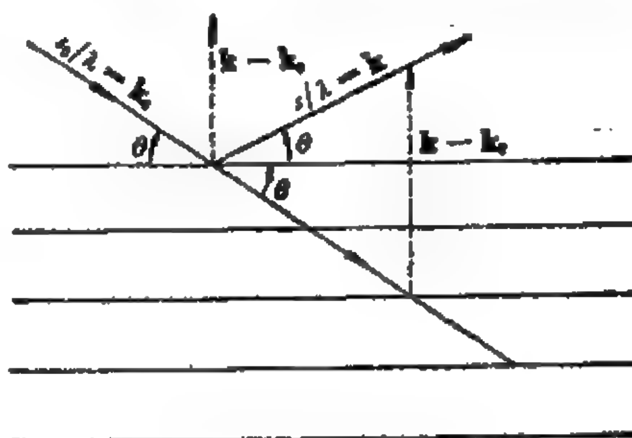


图 7.5 倒易点阵中的衍射条件。

若有一束波长为 λ 的单色X射线，入射到一族阵点平面 (hkl) 上，入射线方向与衍射线方向的波矢量分别为 $\mathbf{k}_0$

和 $\mathbf{k}$，如图 7.5 所示。可以证明，$\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ 为晶体倒易空间的矢量，即

$$\mathbf{H}_{hkl}=\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*, \tag{7.5}$$

式中 $\mathbf{H}_{hkl}$ 为倒易矢量，h, k, l 为衍射指数，$\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ 为倒易点阵中的单位矢量。

由倒易矢量的性质可知，倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl}$ 的大小是

$$H_{hkl}=\frac{1}{d_{hkl}}=\frac{2\sin\theta}{\lambda} \tag{7.6}$$

或

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda,$$

$$\sin\theta=\frac{\frac{1}{d_{hkl}}}{\frac{2}{\lambda}}. \tag{7.6'}$$

式 (7.6′) 正是布喇格反射公式中 $n=1$ 时的一种形式。

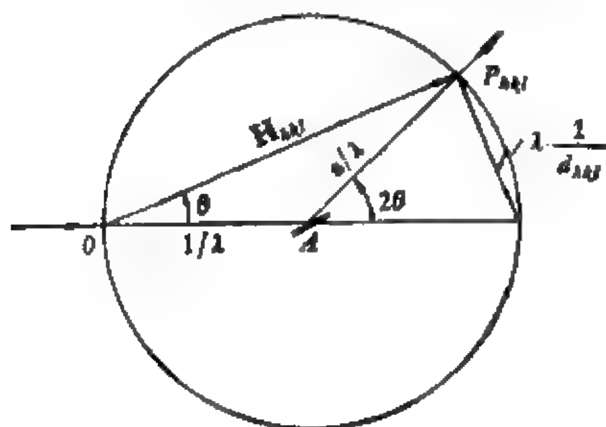


图 7.6 厄瓦耳作图法.

由式 (7.5) 所表达的衍射条件

$$\mathbf{H}_{hkl}=\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0,$$

可引入一种几何作图法来说明，如图 7.6 所示。若入射线的波长为 λ，O 是倒易点阵中的原点，以入射线波矢的首端 A 为球心，以 $\frac{1}{\lambda}$ 为半径作一球体，称为反射球，$\overrightarrow{OA}$ 为 X 射线的入射方向，其长度为 $\frac{1}{\lambda}$，阵点 O 在反射球面上，倒易点阵与 $\frac{1}{\lambda}$ 采用同一单位。当反射球与倒易阵点相遇时，即发生衍射。在图 7.6 中，$\overrightarrow{OP_{hkl}}$ 为倒易矢量 $\mathbf{H}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$，$\overrightarrow{AP}$ 为 X 射线衍射方向，它等

于 $\frac{\mathbf{s}}{\lambda}$. 这一作图法是由厄瓦耳首创的，因此称作厄瓦耳作图法，它可用来解释衍射线的方向. 这样，当已知晶体结构和入射线的波长时,就能预言衍射线方向，另外由于 $\mathbf{H}_{hkl} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, $\mathbf{H}_{hkl}$ 也应是一个波矢量. 这个波的波长为 d_{hkl}, 所以这是一个空间分布波,是周期场的波表示方法,所以倒易空间恰好是正空间周期场的波矢量空间.

§7.3 将介绍的各种收集 X 射线衍射数据方法的基本原理都是根据反射球与倒易阵点相遇的关系而设计的，故对于这种作图法的全面理解与掌握,显得格外重要.

§7.2 晶体对 X 射线的衍射强度

由上节中已知,晶胞的大小与形状等决定了晶体的衍射方向，但没有涉及到晶胞中原子的坐标位置及其分布等情况. 现在我们来考察一下晶胞内的原子位置等对 X 射线衍射的影响. 例如: 有两个斜方晶胞点阵形式,一个为斜方体心 I 晶胞,另一个为斜方底心 C 晶胞,在每个晶胞中均有两个同类原子,而且这两个晶胞可用一个原子作 $\frac{1}{2}$ $\mathbf{c}$ 单位平移相互换. 当 X 射线均在其 (001) 面反射时,底心晶胞满足衍射条件,散射线 A, A' 两者的位相相同，出现 (001) 面衍射. 但在体心晶胞时,散射线 A, B 却位相相反，故不出现 (001)面衍射,如图 7.7 所示.

由此可见，当晶胞内原子位置有所变动时，同一衍射可以消失. 晶胞内原子的坐标位置决定了衍射强度. 反过来，原子在晶胞中的坐标位置，也只能根据整个晶体衍射强度的数据，才有可能被测定出来. 晶体是由晶胞按三维空间点阵配置排列所组成. 在晶胞中包含着若干个定位的原子，而原子是由原子核与若干个核外电子所组成. 因此,在讨论晶体对 X 射线衍射强度时,需要从一个电子的散射强度开始.

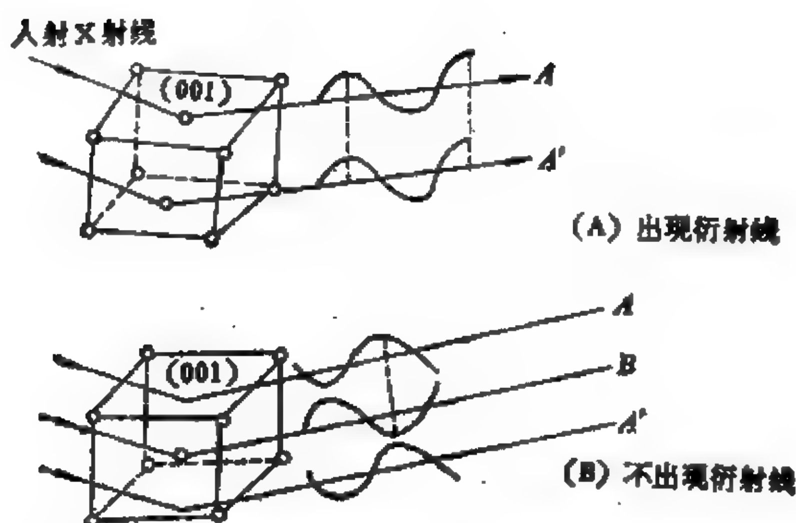


图 7.7　斜方底心 (C) 与斜方体心 (I) 在 (001) 面上的衍射.

根据电磁波理论,一个电子对X射线的散射强度可表示为

$$I_e = I_0\left(\frac{e^2}{mrc^2}\right)^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}, \tag{7.7}$$

式中 I_0 为原始入射X射线的强度, e 为电子电荷, m 为电子质量, c 为光速, 2θ 为原始入射线与散射线间的夹角, r 为空间一点与电子的距离, $\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$ 称为偏振因子,通常用符号 P 表示.于是式 (7.7) 可改写为

$$I_e = I_0\left(\frac{e^2}{mrc^2}\right)^2\cdot P. \tag{7.7'}$$

原子序数为Z的原子,含有Z个电子,如果入射X射线的波长 λ 比原子直径大得多,则一个原子中所有电子散射的射线都可视为同位相,因此,被原子散射后散射线的振幅等于被一个电子散射后散射线振幅的Z倍,因为射线的强度与振幅的平方成正比,所以被原子散射后散射线的强度 I_a 等于被一个电子散射强度的 Z^2 倍,而且,被一个原子散射后散射线的强度也依方向不同而定,故可用下式表示:

$$I_a = I_0\frac{(Ze)^4}{r^2(Zm)^2c^4}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} = I_eZ^2. \tag{7.8}$$

事实上,原子中的电子是围绕着原子核成类似壳层分布,而不是集中在某一点上,它的直径与X射线波长λ的数量级相同,因此,在原子中各个电子所散射的散射线不同,所以原子散射线的强度I_a不是简单地等于一个电子的Z^2倍. 它将比由式(7.8)计算得到的结果要小些. 为了估量原子的散射本领,常引入一个参量f_a,称为原子散射因子,它是一个自由电子在相同条件下,散射波振幅的f_a倍,并可用下式表示:

$$f_a^2 = \frac{I_a}{I_e}, \tag{7.9}$$

而

$$f_a = \frac{A_a}{A_e}, \tag{7.10}$$

这里,A_a为受一个原子散射的散射线的振幅,A_e为受一个电子散射的散射线的振幅.

原子散射因子的大小依赖于散射线的方向和原子自身的结构. 所有化学元素的f_a值,均可由《X射线结晶学国际表》中查出.

当X射线受一个晶胞散射时,为了确定在某一方向上被晶胞散射后的散射线强度,必须求出在晶胞中所有原子在该方向散射强度的总和,因此,所要解决的问题就变成具有同一波长的振幅互相叠加而成的组合波,在一般情况下,这些振动的振幅和位相都是不同的,这个由几个原子的散射线互相叠加而形成的组合波可表示为

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \tag{7.11}$$

或写成

$$F_H = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp[2\pi i\, \mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j], \tag{7.11'}$$

式中

$$\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j = hx_j + ky_j + lz_j.$$

F_{hkl} 称为衍射 hkl 的结构因子，它是由原子的种类和原子在晶胞中的坐标位置 (x_i, y_i, z_i) 决定的。F_{hkl} 模量 $|F_{hkl}|$ 称为结构振幅。$|F_{hkl}|$ 的物理意义可表示为

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{一个晶胞内所有原子的散射线振幅 } A_b}{\text{一个电子散射线的振幅 } A_e}. \quad (7.12)$$

X 射线受一个晶胞散射的散射线强度，可表示为

$$I_b = F^2 I_e. \quad (7.13)$$

结构因子 F_{hkl} 包含两方面的内容：结构振幅 $|F_{hkl}|$ 和相角 α_{hkl}，其关系为

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}. \quad (7.14)$$

相角 α_{hkl} 是指某一晶体在 X 射线照射下，晶胞中全部原子产生 hkl 散射线束周相与处在晶胞原点的原子在该方向上散射线束周相，这两者之间的差值。

如果 X 射线受晶体中各个晶胞的散射，其散射线是互不相干的，则整个晶体(包括 N 个晶胞)散射的散射线强度，可表示为

$$I_c = N I_b. \quad (7.15)$$

事实上，X 射线受晶体中各个晶胞散射的散射线都是相干的。振幅相等，其总的散射波振幅是 A_b 的 N 倍，因此总散射强度可表示为

$$I_c = N^2 F^2 I_b. \quad (7.16)$$

当晶体中有对称中心存在，而且晶胞的原点置于此对称中心上，这样晶胞中的 n 个原子可分为两半，一半原子的坐标位置为 (x_i, y_i, z_i)，而另一半原子的坐标位置为 $(\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i)$，因此结构因子 F_{hkl} 变为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} + \sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{-2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} 2f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j), \end{aligned} \quad (7.17)$$

这时

$$F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}. \quad (7.18)$$

在X射线衍射实验中，只能测出衍射线的强度，也就是说，只能测出 $|F_{hkl}|^2$ 值，模是可以直接得到，但相角是无法直接测定的，相角一般只能从衍射强度数据中间接求出，这也是晶体结构测定工作的主要困难所在。有了结构振幅和相角数据，才能计算电子云密度。

7.2.1 结构因子计算举例

（1）*单质体心结构* 每个晶胞中含有两个原子，其坐标位置为

$$0\ 0\ 0 \text{ 和 } \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}.$$

单质晶体是由相同原子组成，f_a 均相同，这种晶体的结构因子为

$$F_{hkl} = f_a[1 + e^{\pi i(h+k+l)}].$$

当 $h+k+l$ 为偶数时

$$F_{hkl} = f_a(1+1) = 2f_a,$$

$$F_{hkl}^2 = 4f_a^2.$$

当 $h+k+l$ 为奇数时

$$F_{hkl} = f_a(1-1) = 0,$$

$$F_{hkl}^2 = 0.$$

因此，对于单质体心结构来说，只有当衍射指数之和为偶数时，才发生衍射；当衍射指数之和为奇数时，则衍射消失。

（2）*金刚石结构* 每个晶胞中含有8个原子，其坐标位置为

$$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2},\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4},$$

$$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}.$$

这8个原子的散射因子 f_a 都相同，根据式(7.11)，将上列8组坐标值代入，可得到

$$F_{hkl} = F_F \cdot [1 + e^{\frac{\pi}{2}i(h+k+l)}],$$

其中

$$F_F = f_a[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}],$$

F_F 为立方面心点阵的结构因子。这样求出衍射强度

$$I_{hkl} \neq 0$$

的条件为

(A) 当 h, k, l 全为奇数,且 $h + k + l = 2n + 1$,而 n 为任意整数。

$$F^2 = 32f_a^2.$$

(B) 当 h, k, l 全为偶数,且 $h + k + l = 4n$ 时

$$F^2 = 64f_a^2.$$

如果晶体的衍射面指数不满足上述两个条件,则这些面的衍射消失。例如: 在劳埃衍射照片上不可能找到 321、221 等面的一级衍射斑点,也不可能找到 442 面的衍射斑点。

(3) 氯化铯 (CsCl) 晶体结构　在每一个晶胞中含有两个不同类的原子,构成一个简单的立方点阵, Cs 和 Cl 离子的坐标位置分别为

$$Cs^+: 000;\ Cl^-: \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

$$F = f_{Cs}e^{2\pi i(0)} + f_{Cl}e^{\pi i(h+k+l)}.$$

当 $h + k + l =$ 偶数时

$$F = f_{Cs} + f_{Cl},$$

$$F^2 = |f_{Cs} + f_{Cl}|^2.$$

当 $h + k + l =$ 奇数时

$$F = f_{Cs} - f_{Cl},$$

$$F^2 = |f_{Cs} - f_{Cl}|^2.$$

在两种不同原子构成的体心点阵中,所有的晶面都能产生衍射。

(4) 关于具有螺旋轴或滑移面的晶体　若晶体在 c 轴方向并处在 $x = y = 0$ 处有一个二次螺旋轴 2_1,从而晶胞中每一对由它联系起来的等同原子的坐标位置为

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

将以上坐标代入

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

得到

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j [e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{2\pi i[hx_j + ky_j + l(z_j + \frac{1}{2})]}],$$

$$F_{ool} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{i2\pi l z_j}(1 + e^{i\pi l}).$$

当 l 为偶数时

$$F_{ool} = 2\sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{i2\pi l z_j};$$

当 l 为奇数时

$$F_{ool} = 0.$$

因此,当晶体在 c 方向存在 2_1轴时,在 ool 型衍射方向中,l 为奇数时,衍射强度为零。

同理,若晶体中垂直于 c 轴方向上有一 b 滑移面,并设它处在 $z = 0$ 处,由它联系的两个等同原子的坐标位置为

$$x, y, z; x, y + \frac{1}{2}, \bar{z},$$

$$F_{hko} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j)}(1 + e^{i\pi k}).$$

当 k 为偶数时

$$F_{hko} = 2\sum_{j=1}^{n/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j)};$$

当 k 为奇数时

$$F_{hko} = 0,$$

这时衍射强度为零。

其他螺旋轴、滑移面也可用同样的方法,推引出衍射强度不为

表 7.1　对于晶体中存在不消光的条件

衍射指数类型	产生衍射的条件 (n = 整数)	不消光的解释	对应对称要素	相应点阵型式
		点阵类型:		
hkl	无限制	简单点阵		P
	$h+k+l=2n$	体心点阵		I
	$h+k=2n$	C 面心点阵		C
	$k+l=2n$	A 面心点阵		A
	$h+l=2n$	B 面心点阵		B
	$\begin{cases} h+k=2n \\ k+l=2n \\ h+l=2n \end{cases}$	面心点阵		F
	$-h+k+l=3n$	三方点阵		R
	$h-k+l=3n$	三方点阵		R
hko	$h=2n$	(001)∥滑移面	a	P, B, I
	$k=2n$		b	P, A, B
	$h+k=2n$		n	P
	$h+k=4n$		d	F
okl	$k=2n$	(100)∥滑移面	b	P, B, C
	$l=2n$		c	P, C, I
	$k+l=2n$		n	P
	$k+l=4n$		d	F
hol	$h=2n$	(010)∥滑移面	a	P, A, I
	$l=2n$		c	P, A, C
	$h+l=2n$		n	P
	$h+l=4n$		d	F, B
hhl	$l=2n$	滑移面∥(110)	c	P, C, F
	$h=2n$		b	C
	$h+l=2n$		n	C
	$2h+l=4n$		d	I
ool	$l=2n$	[001]∥螺旋轴	$2_1, 4_2, 6_3$	
	$l=3n$		$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	
	$l=4n$		$4_1, 4_3$	
	$l=6n$		$6_1, 6_5$	
hoo	$h=2n$	[100]∥螺旋轴	$2_1, 4_2$	
	$h=4n$		$4_1, 4_3$	
oko	$k=2n$	[010]∥螺旋轴	$2_1, 4_2$	
	$k=4n$		$4_1, 4_3$	
hho	$h=2n$	螺旋轴∥[110]	2_1	

零的条件，这种衍射强度为零的现象称为消光。

7.2.2 晶体的对称性与其衍射的关系

晶体对X射线的衍射效应与其对称性有关。表7.1列出了存在不消光的条件，或者说存在衍射的条件。例如，若晶体结构属于体心点阵型式，在 hkl 型衍射中，当 $h+k+l=$ 奇数时，就出现消光。根据晶体存在衍射条件与对称性的关系，可了解晶体所属的空间群。

从表7.1中可得知下述几点：

(A) 根据 hkl 型发生衍射的规律，可了解晶体所属的点阵型式。

(B) 根据 hko，hol，okl 以及 hhl 型存在的衍射规律，可了解晶体结构中的滑移面类型。

(C) 根据 hoo，oko，ool 以及 hho 型存在的衍射规律，可了解晶体结构中的螺旋轴。

在晶体结构分析过程中，人们首先利用所收集的衍射强度数据，找出其消光规律，定出可能的空间群，晶体的230种空间群分别是属于120种衍射群。

§7.3 衍射数据的收集方法

根据记录衍射强度的方法不同，衍射数据的收集方法，可分为两类，一类为照相法，另一类为衍射仪法，这两种方法各有优缺点，但同时均都在应用之中。

7.3.1 X射线照相法

根据X射线所照射的晶体样品，可分为单晶照相法和粉末(多晶)照相法。

(1) *单晶照相法* 该方法用于单晶分析。根据所使用的X射线的波长，又分为多色射线的劳厄法和单色入射线的方法。在单

色入射线法中，根据反射球、倒易点阵及胶片的相对运动方式，分为旋转法、回摆法、魏森堡法和旋进法等． 这些方法各有优缺点，可以根据所研究问题的性质来选用不同的方法．关于这些单晶照相法的具体细节与诠释，可查阅X射线晶体学专著及与其有关的文献资料．表7.2仅列出了这些单晶照相法的一般特点．

表7.2 单晶照相法的一般特点

方法	X射线	胶片形状	晶体或胶片运动状态	衍射原理	衍射花样与主要用途
劳厄法	多色	平板状	晶体与胶片均固定不动	反射球半径连续变化 $\left(\frac{1}{\lambda_{min}}\to\frac{1}{\lambda_{max}}\right)$，以增加倒易阵点与反射球相遇的机会．	衍射斑点形成一系列晶带曲线．测定晶体对称性和定向．
旋转法	单色	圆筒状	晶体绕某一晶轴旋转，而胶片固定不动．	当晶体旋转时，其倒易点阵也转动，倒易阵点与反射球相遇，即产生衍射，参加衍射的倒易阵点都在一直径为 $2/\lambda$ 的圆筒内．	衍射斑点以层线分布．主要用于测定晶胞参数．
回摆法	单色	圆筒状	晶体绕某一晶轴在一定角度（5°，10°，15°等）内来回摆动，胶片固定不动．	倒易点阵绕晶轴在一定角度内回摆，使倒易阵点与反射球相遇，原理同上．	衍射斑点排列成行，出现层线．主要用于晶体定向和测定晶胞参数等．
魏森堡法	单色	圆筒状	晶体绕某一晶轴转动，胶片沿相机轴线作与晶体转动同步左右移动．	倒易点阵绕晶轴旋转，与反射球相遇，利用层线屏分层收集，照相圆筒作与晶体转动同步左右移动，克服衍射斑点的重叠．	衍射斑点分布在特定形状网格上，是畸变的倒易点阵平面．主要用于晶体结构的测定．
旋进法	单色	平板状	晶体以入射X射线为轴，作旋进运动．胶片法线与晶轴平行，并和晶体一起作相应的旋进．	倒易点阵平面与反射球相交为一个圆，处在圆上和圆内所有阵点都有机会掠进反射球，而产生衍射．	衍射斑点的分布与该层倒易阵点的分布形状相似．可用于了解晶体的对称性、衍射斑点的强度等．

（2）粉末照相法　这种方法所用的X射线通常是单色射线，

样品为多晶，多晶粉末的取向是机遇的，胶片为圆筒状与平板状。由于样品是由数目极多的细小晶粒作无规则排列而组成，它具有无数的各种取向的倒易点阵特点，而每一组倒易阵点 hkl 都变成了一个球面，其球心在原点处，半径 $H = \frac{1}{d_{hkl}}$，每一组倒易阵点球面和反射球面相截成一个圆，这个圆与反射球心的联线都是衍射方向，X 射线衍射线形成了一个以入射线为轴的圆锥，因此在粉末法中每一组 (hkl) 面的衍射线是在同一个圆锥面上。

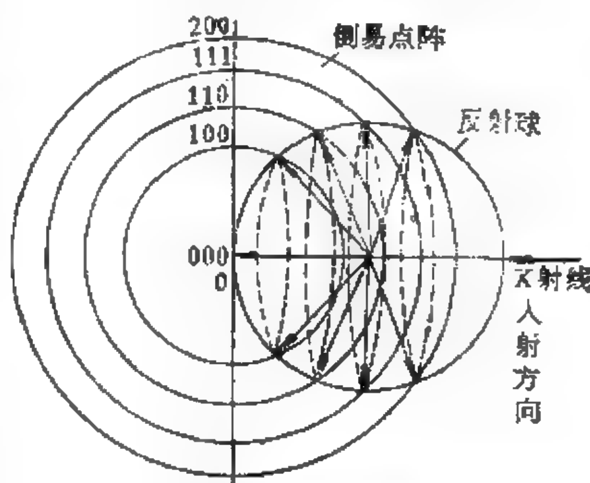


图 7.8 粉末法衍射线束圆锥面的形成.

常用的照相机为德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 照相机，相机为一金属圆筒，直径(内径)为 57.3mm，114.6mm 或 190mm. 随着相机直径的增大，精度相应提高. 胶片有四种不同形式的装置方法，如图 7.9(A)，(B)，(C)，(D) 所示。

测量任意一对弧线之间的距离，便可算出对应的掠(衍)射角 θ. 根据所用 X 射线的波长 λ，利用布喇格反射公式，可求出面网间距 d_{hkl}。

$$\theta = \frac{L}{L_K} \times 90^\circ, \tag{7.19}$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta},$$

L 为任意一条弧线和出光孔中心的距离. L_K 为入射光孔和出光孔间的距离.

根据理论推算，衍射线条的相对衍射强度为

$$I_{相对} = P \cdot F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}, \tag{7.20}$$

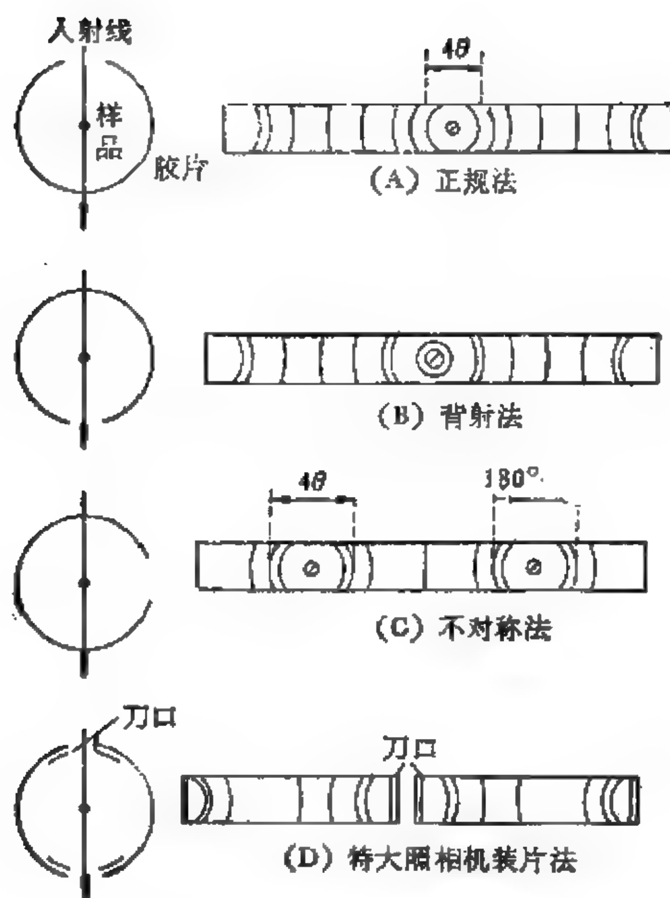


图 7.9 德拜-谢乐法胶片装置方法示意图.

式中 P 为多重因子(由对称性联系的衍射面数目)，F 为结构因子，θ 为掠射角. 在实际上，一般用目测法(用 d 尺)或测微光度法测定各衍射线的强度 (I)，从而获得一组 d-I 数据.

粉末法是一种最常用的照相方法. 它的主要用途是用于结晶物质的物相鉴定. 该方法可以测定物相的种类及其成分的含量、晶胞常数的精密测定、多晶物质的织构、晶粒度的大小、应力等等.

7.3.2 衍射仪法

衍射仪法一般是逐点收集衍射强度，直接记录单位时间衍射线束的光子数. 这种方法具有精度高和节省时间等优点. 该方法可分为两类，一类是单晶衍射仪法，另一类是多晶衍射仪法.

(1) **多晶衍射仪法** 多晶衍射仪是根据聚焦原理设计的，最

早称为X射线分光计。它是用计数器来代替照相胶片的．这种仪器操作简便，使用广泛，其设计原理如图7.10所示。在该图中，F，D_2两点要保证在衍射仪圆上．样品为平板状，置于测角仪的中心．当样品转动θ角度时，接收光缝和探测器应转动2θ角，而聚焦圆的半径（r_F）也相应随θ角的改变而变化，即

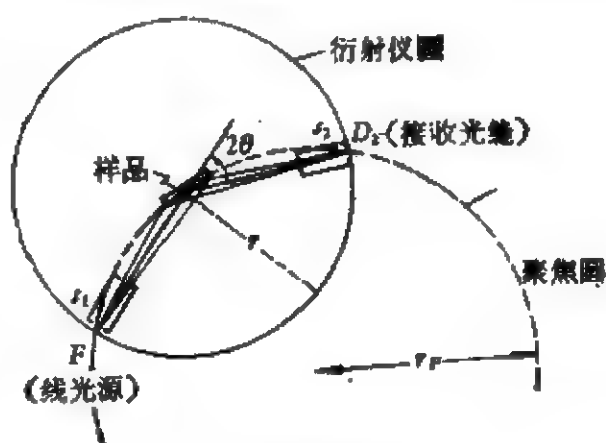


图 7.10　聚焦原理示意图．

$$r_F = \frac{r}{2\sin\theta},$$

r为衍射仪圆半径．

多晶衍射仪主要由X射线机，测角仪及测量记录系统等部分组成．测角仪中包括精密的机械测角仪、光缝系统、样品座以及探测器的转动系统等部分．测量记录系统由X射线探测器、探测器电源、线性放大器、脉冲幅度分析器、记录仪、定标器和记数速率计等部分组成，其框图如图7.11所示。

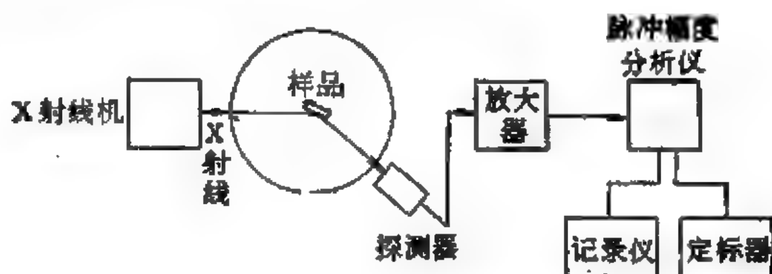


图 7.11　多晶衍射仪简单框图．

图7.12为NaCl的多晶粉末衍射图，根据衍射图中衍射峰所处的位置，读出它的衍射角2θ，便可以计算面网间距d的数值．

多晶衍射仪法与粉末照相法相比具有如下许多优点：分辨能力强，节省时间，可以同时测定几种结晶物质的衍射强度，适用于

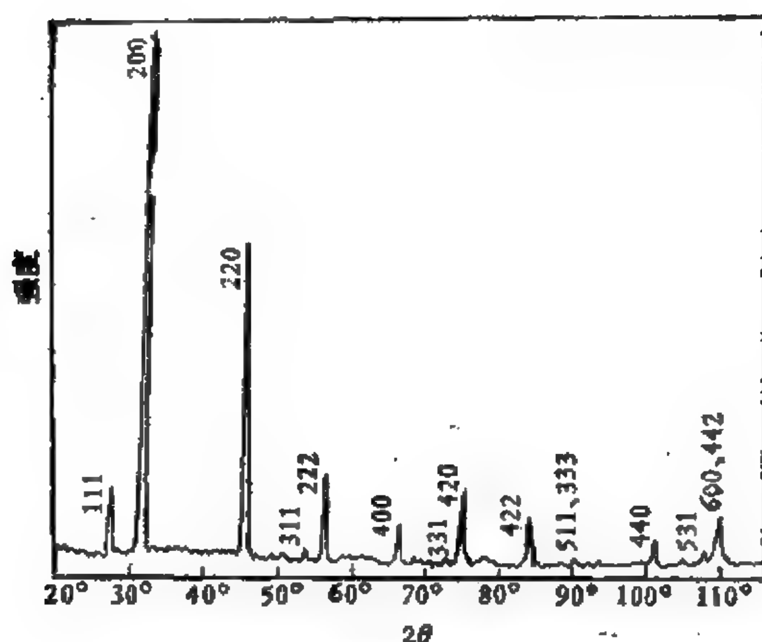


图 7.12　多晶粉末 NaCl 衍射图.

研究某些物质的相变过程等.

(2) 单晶衍射仪　随着近代科学技术的发展,近些年来,又设计成功了各种类型的单晶衍射仪. 诸如: 四圆衍射仪、线性衍射仪、魏森堡衍射仪等, 但目前广泛应用的是由电子计算机控制的四圆衍射仪. 通过程序控制,自动收集衍射数据,既精确又迅速, 提高了晶体结构分析的效率.

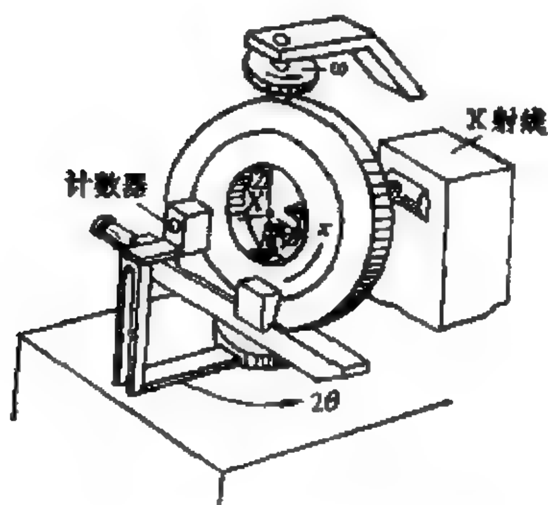


图 7.13　四圆衍射仪构造原理示意图.

四圆衍射仪的构造原理如图 7.13 所示.　所谓四圆系指有效转动的数目.

四个圆分别为: ϕ 圆、χ 圆、ω 圆和 2θ 圆. 其中, ϕ 圆为围绕安装晶体的轴旋转的圆,即测角头绕晶轴自转的圆; χ 圆为安装测角头的垂直圆,测角头可在此圆上运动; ω 圆为能使垂直圆绕垂直轴

转动的圆，即晶体绕垂直轴转动的圆；[illegible]圆和 ω 圆共轴，是载着计数器转动的圆. ϕ 圆、χ 圆和 ω 圆是同晶体相联系的三个圆. ϕ 圆调节晶体的取向，使倒易阵点与反射球相遇. ω 圆和 2θ 圆的作用是使晶体旋转到点阵面产生衍射的位置，同时使衍射线进入计数器. χ 圆调整 ϕ 圆转动，使与反射球相交的倒易阵点转动到 2θ 圆平面内.

四个圆共有三个轴，这三个轴和入射 X 射线在空间相交于一个点上，这一点即为晶体所处的机械中心位置. 每一个圆都有一个独立的马达带动，通过电子计算机操纵控制，让晶体的各个衍射面 (hkl) 均有机会产生衍射.

用衍射仪能够获得的精确度取决于多种因素，其中很重要的一点是，要在收集数据过程中，保持 X 射线管输出的绝对恒定，这就要求 X 射线管有一个稳定的电源. 此外，还应当不断地监视参考反射面的强度，以保证入射线的强度不随时间发生变化等.

利用单晶衍射仪收集衍射数据的具体步骤与方法，可参阅其他有关的书籍和文献，这里不再叙述.

§7.4　晶胞常数的精确测定

在一定的状态下，任何结晶物质都具有一定的晶胞常数，但当外界物理化学条件改变时，晶胞常数也会作相应的改变. 精确测定结晶物质的晶胞常数，有很多重要的应用，例如，相图、固溶体、晶体缺陷、金属材料内应力等研究均需要精确的晶胞常数的数据. 要想精确测定结晶物质的晶胞常数就必须消除实验结果的一切误差. 误差一般包括两类，一类是系统误差，这种误差是实验结果随着某一函数作系统的增高或减小；另一类是随机误差，它主要是由于实验时测量的不准确，实验结果比实际数值或高或低，无一定规律.

晶胞常数需由已知衍射面 (hkl) 组的面网间距 d 计算. 为了精确测定晶胞常数，需要对面网间距 d 测定中的系统误差进行分

析. 根据布喇格公式

$$\sin\theta=\frac{n\lambda}{2d},$$

对此式进行微分,得到

$$\cos\theta\Delta\theta=-\frac{n\lambda}{2d^2}\Delta d=-\frac{\sin\theta}{d}\Delta d,$$

即

$$\frac{\Delta d}{d}=-\text{ctg}\,\theta\Delta\theta, \tag{7.21}$$

这表明面网间距 d 的系统误差取决于衍射角 θ 的测量精度.

根据 2.4.3 节所叙述的点阵平面间距公式,得知: 如果晶体属于立方晶系,则 $a=d\sqrt{h^2+k^2+l^2}$, 晶胞常数 a 和面网间距 d 成正比关系,即

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{\Delta d}{d}=-\text{ctg}\,\theta\Delta\theta. \tag{7.22}$$

从式 (7.22) 可知,当 $\theta=90°$ 时, $\text{ctg}\,\theta=0$, 故

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}=0,$$

这意味着当 θ 接近 90° 时,由 $\Delta\theta$ 产生的 Δd 趋近于零. 因此,为了精确测定晶胞常数,应该尽可能采用大角度衍射线的数据.

掠(衍)射角 θ 测定中的系统误差来源有两个方面: 一是由 X 射线本身带来的,如 X 射线折射、波长色散的影响等; 另一是测量方法的几何因素引起的,如用德拜-谢乐相机照相时,相机半径、胶片收缩或伸长、样品的偏心及其吸收作用等,均能产生系统误差. 若用衍射仪进行精确测定,光源宽度、接收狭缝宽度、样品的平板形状、入射光束的轴向发散、样品的透明度等几何因素, 也均能引起衍射角 θ 测定中的系统误差.

如要精确测定晶胞常数,必须尽量消除误差,现在常用对标准结晶物质精确测定的衍射角数据来进行校正.

§7.5 物相的 X 射线分析

X 射线衍射与晶体的内部结构有关, 每一种结晶物质都有它

自己特定的结构参数，其中包括点阵型式、晶胞大小与形状、晶胞内原子的类型、数目和它们所在的位置等，因此，结晶物质不管是单独存在，还是以混合物状态存在，都具有其独特的衍射花样，正象不同的人不可能有相同的指纹一样。根据某一物质的X射线衍射花样，不仅可以知道该物质的化学组成，还可以知道它的存在状态。因此，在任何情况下，都可以将结晶物质的化学组成及其存在状态鉴别出来，这就构成了X射线衍射作为物相分析的一个依据。在混合物中的各个组分，依照衍射强度的测量，可以获得各种组分的比例，这就是作为物相分析定量的依据。对于固溶体物相，其粉末法衍射花样与化合物相似，但衍射条纹的位置稍有偏移。无定形体和分散度极大的粉末状物质，它们的粉末衍射花样不出现独立的衍射线，而只出现一些弥散的衍射效应。物相分析优于容量、重量、极谱、色谱、光谱等分析方法，因为这些方法只能得出样品中含有那些化学成分及其含量，而不能说明其存在的状态。有些问题（如同质异构的元素或化合物）采用化学分析法是解决不了，但通过物相分析就很容易解决。物相分析法还有迅速、准确、样品用量很少，同时又不受损坏等优点。

物相分析是根据多晶粉末衍射（包括粉末照相法与衍射仪法）所获得的 $d\text{-}\frac{I}{I_1}$ 数据与标准，对粉末衍射数据相互对比来进行鉴定的。其分析步骤如下：

（A）测量及计算试样中各衍射谱线的 $d\text{-}\frac{I}{I_1}$ 数据，I_1 为最强的衍射强度，定标为 100，用它作相对标准，以比较各组晶面衍射谱线的相对强度。

（B）根据最强衍射谱线 d_1 及次强衍射谱线 d_2，d_3 找到 ASTM 卡片的索引，记下索引的卡片号数，卡片及其索引包括无机物与有机物两大部分。

（C）按照卡片号数查出卡片，将试样的 $d\text{-}\frac{I}{I_1}$ 数据与卡片所列的 $d\text{-}\frac{I}{I_1}$ 数据进行对比，如两者完全符合，试样即为卡片所记载

的物质。

如果样品是混合物，首先定出衍射最强的 d_1 的物相，并把属于 d_1 物相的全部谱线标出。用同样的方法，再对其余谱线进行物相分析，找出混合物中其它的物相。但有时混合物中的谱线重叠，若最强衍射谱线重叠，可以按次强谱线寻找所属卡片索引，遇到这种情况，必须多加思考，慎重处理。X 射线物相分析，不仅可用于定性分析，也可用于定量分析。根据衍射强度的计算，在多相混合物中，所含各物相的衍射谱线强度，随其含量的增加而加强。若混合物中含有两种物相，可将两相按比例配成各种混合物，再进行粉末衍射，在粉末图谱上找出两相的某些谱线，测出不同组成的衍射谱线的强度比值，绘出相对强度-组成标准曲线。然后对未知样品进行粉末衍射，测量同样谱线的相对衍射强度，再从标准曲线上求得该样品的相对含量。若混合物中含有两种以上的物相，欲分析其中的第一物相，需要在样品中加入一种标准物质，与样品组成复合样品，进行 X 射线分析，这样的分析方法，称为内标法。在实验过程中，可以先配出一系列样品，其中包含有已知一定量的第一物相及适当的标准样品，拍摄粉末图谱，绘出标准曲线。在分析未知样品中第一物相时，只要测出复合样品中的 I_1/I_s 之比，I_1 为第一物相某一衍射谱线的强度，I_s 为标准物质某一衍射谱线的强度，再对照标准曲线，就可得出混合物中第一物相的百分含量。

§7.6 结晶相图的 X 射线测量

晶体生长经常遇到结晶相图方面的问题。例如：结晶温度的控制、助熔剂的选择，是固液同成分生长、还是固液异成分生长、晶体是化合物、还是固溶体等。这些问题，不仅需要有相图的知识，而且有时需要测定相图。测定相图有多种方法，例如：热差分析法、步冷曲线法和 X 射线衍射法等。通常，相图是指压力在一个大气压下、晶体组分和温度关系曲线。图 7.14(A) 为 A-B 二元相图。

在相图中分为若干个区域，有单相区（α, β, γ 及液相 L）及两相区（$\alpha+\gamma$, $\gamma+\beta$, $L+\alpha$, $L+\gamma$, $L+\beta$ 等）。在两相区中，不同相的结构不同，其X射线衍射花样是两套，有的衍射线条也有可能重叠在一起。在两相区中，每个相的点阵常数是固定不变的。在单相区中，当组分改变时，其点阵常数会发生变化，见图 7.14(B)。

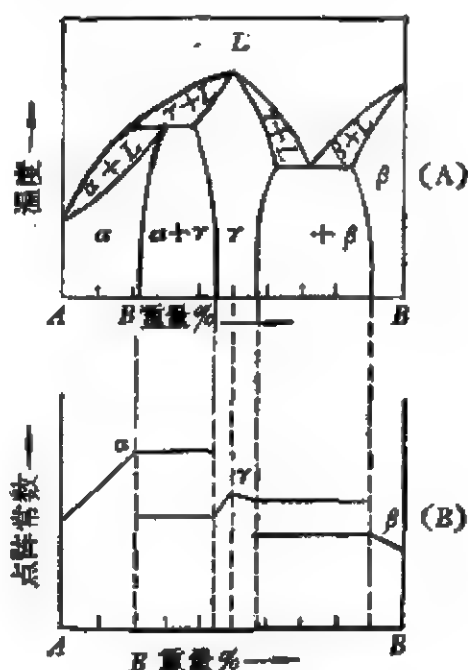


图 7.14　A 与 B 二元相图及其结晶态时各相区的点阵常数与成分关系.

在两相区中，当组分改变时，会改变两相含量之比。这个比值可用杠杆定律计算出来。正是由于在两相区中两相含量随其组分的改变而改变，所以两相区在衍射花样上，每个相的衍射强度应随该相在两相区中含量的增加而增强。但由于两相吸收系数不同，故其含量与衍射强度的变化呈非线性关系，但饱和相的点阵常数却保持不变，故可利用X射线衍射方法，测定二元或多元相图中的相界位置（即溶质原子的固态溶解度极限），同时，也可测定各相的晶体结构。至于固-液相界面，可用其他方法进行测定。

利用X射线衍射法测定固溶极限，一般有两种方法，一种为相消失法，另一种为点阵常数法。

（1）*相消失法*　利用相消失法来测定 A-B 二元相图中的固溶极限，如图 7.15(A) 所示。图中，$\alpha+\beta$ 两相区所包含的 α 相与 β 相分量可以利用杠杆定律定出。欲测相图中 T_2 温度时的 $\frac{\alpha}{\beta+\alpha}$ 相界，只要配制组分 2, 3, 4, 5 等样品，将它在 T_2 温度时处理，使其达到平衡态后，淬火，拍摄或用衍射仪记录其衍射图，分别测定

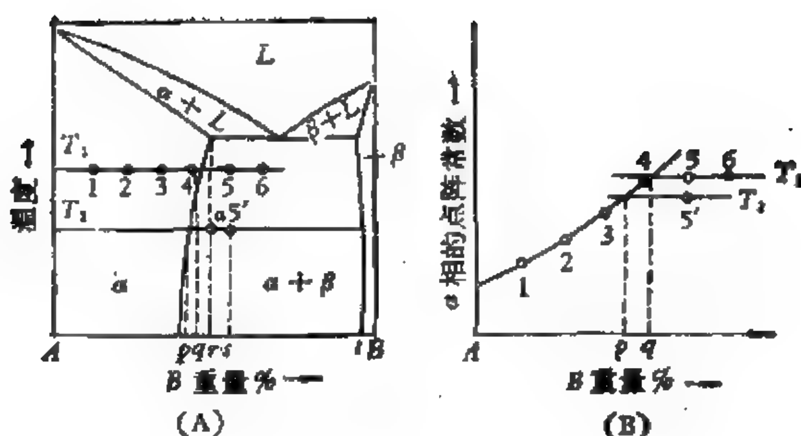


图 7.15 利用X射线方法测定二元相图中固溶极限.

其中 α 相和 β 相中明显的衍射强度 I_α, I_β, 然后将组分与 $\frac{I_\beta}{I_\alpha}$ 关系曲线外推到 $I_\beta/I_\alpha=0$ 点，这时 β 相消失，便求得 T_2 温度时，$\alpha/\beta+\alpha$ 的相界，即相当于 B 在 A 中固溶极限. 对于其它温度时的相界，也可用同样方法测量. 由于 I_β/I_α-组分的关系，并非直线外推，故一般测量的精度不高，为了提高外推法的精度，在配制样品时，β 分量越少越好，所以称这种方法为相消失法.

(2) 点阵常数法　在图 7.15(B)中，单相区 α 相的点阵常数是随其成分的改变而连续地发生变化，但在两相区中 α 相的点阵常数是保持不变的，即它始终等于在该温度下饱和 α 相的点阵常数. 如欲测量在温度 T_1 时组分 B 在 A 中的固溶度极限，则需要先配制一系列组分不同的样品，然后拍摄这些样品在温度 T_1 的衍射花样，测定各个样品中 α 相的点阵常数，绘出点阵常数与其组分的关系曲线，这一曲线包括一斜的直线(或曲线)和水平直线两部分组成，其交点(或拐点)即为相界处的组分及其相应的 α 相的点阵常数. 测定其他温度时的固溶度极限，可以采用同样的方法进行. 若 B 在 A 中的固溶度随温度降低而减小，则图 7.15(B) 中曲线的水平部分也逐渐降低，但斜线部分基本上保持不变，因此得到温度 T_1 时的曲线后，再继续测定 T_2, T_3 等温度时的相界，只需要配制在两相区内的少数样品，测定其 α 相的点阵常数，将其水平直线延长与 T_1 曲线的斜线部分相交，即可得出固溶度极限成分.

（3）三元相图的测定　由三个组元与温度所组成的相图称为三元相图．三元相图中的两相组分与温度这三个变量的变化，一般只能利用立体模型来表示．测定某一固定温度时的平衡态相图，即为该温度时的等温截面，如图 7.16 所示．

三元相图的等温截面可用等边三角形表示，三角形的三个顶点分别代表纯组元 A，B，C，三个边表示在该温度时三个二元体系 A-B，B-C，A-C 的平衡状态，而任何一个晶体成分 P 均可在三角形内相应的位置表示出来．晶体中所含的 A，B，C 组分之比等于 P 点至对边所作垂线 $PX:PY:PZ$ 之比，$PX+PY+PZ=$ 等边三角形 ABC 之高 $BD=$ 常数（见图 7.16）．利用 X 射线测定三元相图的某一等温截面时，先由已知的三个二元相图，估计相区的可能分布，然后在适当的成分点配制样品，利用相消失法或点阵常数法测出各个相界，例如图 7.17 所示．

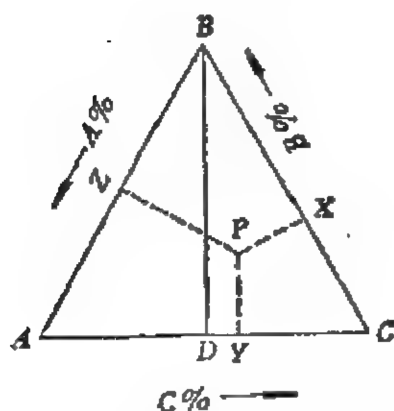


图 7.16　三元相图的等温截面．

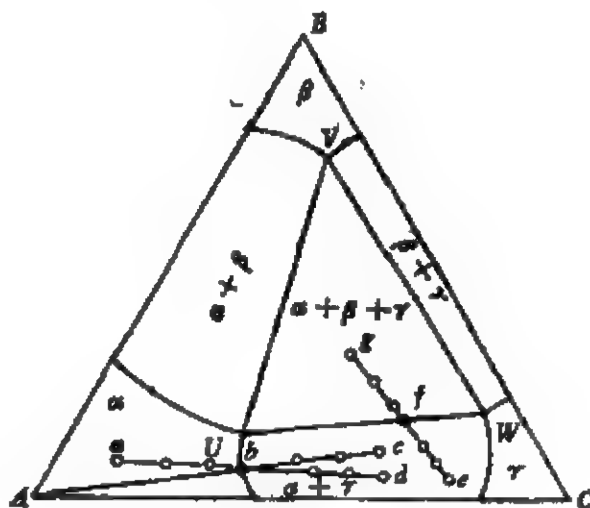


图 7.17　三元相图的一个等温截面所包含的相区．

在图 7.17 中，欲测定 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相界，可以由 A 点开始，沿 Abc 直线配制若干份样品，用 X 射线衍射精确测定 α 相的点阵常数，将所得结果与组分关系作图，如图 7.18 所示．

此曲线可视为由两条斜线组成，交点组分 b 即为相界位置，由于 bc 线段不是 $(\alpha+\gamma)$ 相区内的连线，故沿 bc 线段上各组分的 α 相点阵常数将随组分的变化而改变，若所选取的组分沿 abd 直

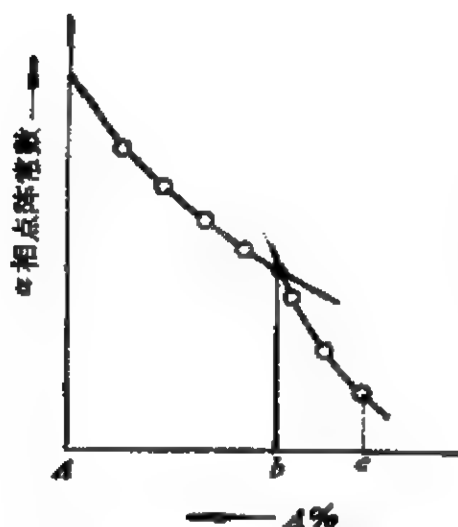


图 7.18 α 相点阵常数与组分关系.

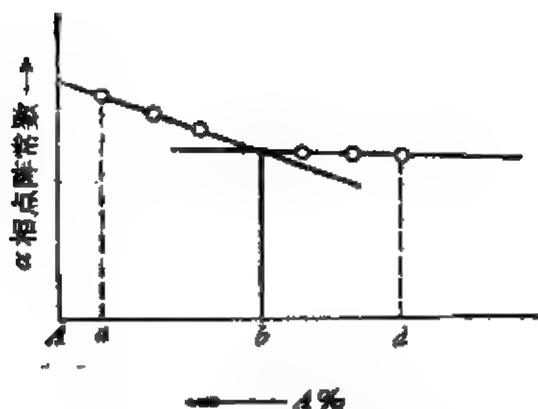


图 7.19 α + γ 相区中 α 相点阵常数与组分 A 的关系.

线,而 bd 为 $(\alpha+\gamma)$ 相区内的一条连线(见图 7.17),所测得的 α 相点阵常数与组分的关系如图 7.19 所示.

在 bd 直线上所有 α 相的点阵常数不变. 如欲测

$$(\alpha+\gamma)/(\alpha+\beta+\gamma)$$

的相界,要选取 efg 直线上若干组分(见图 7.17),配制成样品,测定其 α 相点阵常数,并将其结果与组分关系绘制成曲线,在两相区内各组分 α 相点阵常数随成分不同而改变,但在三相区中所有样品的 α 相点阵常数均不变,且等于成分为 U 处样品 α 相点阵常数,所得曲线与图 7.19 相似,从而能够找到相界 f 的位置. 总之,三元相图的测量与二元相图相比,其原理相似,但难度更大些.

§7.7 X 射线形貌术

X 射线形貌术是研究晶体不完整性的重要手段之一. 它是利用 X 射线衍射强度在晶体的完整区与不完整区的差异和变化,直接显示晶体内部缺陷的形态、分布、性质和程度的一种方法. 用 X 射线形貌术研究晶体材料中的各种缺陷,与其他方法相比,具有下列优点:

(1) 它是一种无破坏检验,同时得到的是晶体缺陷的直接投影图象.

(2) 缺陷所产生的衍射强度是X射线波长、晶体散射因子及吸收因子的函数，因而通过衍射强度的分布，可以判断出缺陷的性质。

(3) X射线的穿透力比电子的强几个数量级，制备样品容易。

(4) 样品对X射线吸收的剂量很小，一般比产生辐照损伤所需要的剂量低几个数量级。

(5) 照相重复性好，可以与其它实验(光学、电学和磁学等)相互配合使用。

X射线形貌术存在如下缺点：照相时间较长，分辨率不太高等。

7.7.1 X射线形貌术的实验方法

按照实验装置及其作用的不同，X射线形貌术的实验主要有下列几种方法：

(1) 伯格-巴瑞特(Berg-Barrett)反射形貌术　这种方法的实验装置简单，照相时间短，特别是在下述两种情况下更需要采用这种方法：一种是研究晶体表面层的情况，例如：研究半导体外延层中的缺陷；另一种是当晶体吸收系数很大，制备适合透射形貌术所要求的薄晶体很困难，或希望保留厚晶体而不予破坏时便可采用这种方法。该形貌术的衍射几何关系如图7.20所示。

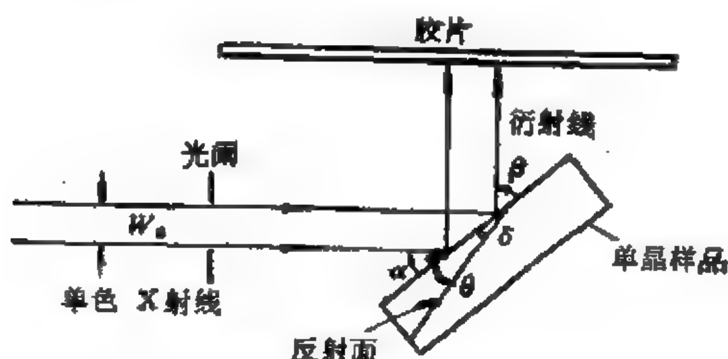


图 7.20　反射形貌术衍射几何关系示意图.

在图7.20中，设X射线入射线、衍射线及反射面与晶体表面的夹角分别为α，β，δ. θ为反射面的掠(衍)射角. 显然，

$$\alpha = \theta - \delta, \ \beta = \theta + \delta,$$

因此，$\alpha + \beta = 2\theta$． 若入射线束的宽度为 W_0，照相胶片垂直于衍射线束，则晶体表面受照宽度为

$$P = \frac{W_0}{\sin \alpha}. \tag{7.23}$$

从图 7.20 中可看出，所得形貌图垂直方向没有畸变，水平方向是一个缩小图象，形貌图宽度为

$$W = P \sin \beta$$

从衍射几何关系，推导出穿透的深度为

$$T = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{(\csc \alpha + \csc \beta)\mu}, \tag{7.24}$$

式中 I_0 为入射线强度，I 为衍射线强度，μ 为线吸收系数．

(2) 朗 (Lang) 透射形貌术　1957 年朗发展了透射形貌术，由于这种技术对晶体的点阵参数的变化很灵敏，因而它是研究晶体内部结构缺陷的一种有效的方法，同时也是目前应用最广的一种形貌术．

朗透射形貌术的衍射几何示意图如图 7.21 所示．

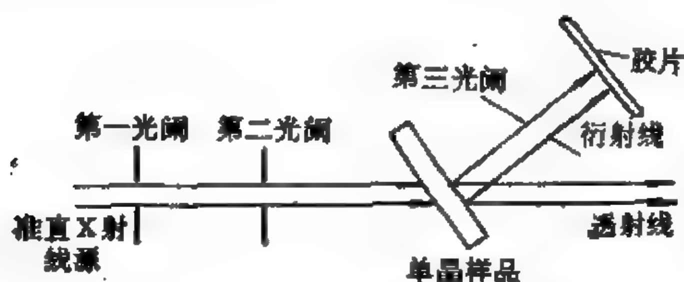


图 7.21　透射形貌术衍射几何示意图．

朗法要求细焦点X射线源，但是用普通的X射线焦点的光源，灵敏度也可达到一定要求．用单色辐射，入射线经第一、第二光栏，限制其水平发散度．单晶样品装在带有测角头的样品台上，而样品台可围绕形貌相机垂直轴旋转，穿过单晶的入射线束被第三光栏板所阻止，以免胶片被直射线束曝光，胶片置于第三光栏后

面，与衍射线束垂直，照相胶片盒与样品台连在一起，作同步运动，样品与胶片间的距离尽可能靠近，以便提高分辨率。扫描行程的选择，取决于所需摄取形貌图的晶体部位。胶片上出现的二维形貌图是晶体表面及其内部缺陷，沿衍射方向在胶片上的投影，在垂直方向上的图象和晶体相对应，与原来晶体的大小相当，水平方向上图象的放大率为 $\cos\phi$，ϕ 为晶体表面与胶片的夹角，$\phi=\theta+\varphi$，φ 为衍射晶面法线与晶体表面所夹的锐角。θ 为晶面的掠(衍)射角。

(3) *双晶形貌术* 双晶形貌术能够很精确地测定晶体点阵常数的微小变化，如位错缺陷周围的应力场，晶体中成分或杂质分布梯度所引起的晶格微小的均匀膨胀和倾斜以及其曲率半径很大的微小的弹性弯曲等。

双晶形貌术是用一块高度完整的参考晶体，使入射线单色化，以提高对样品分析的精度，一般常选择与样品晶片晶面指数和衍射面指数均相同的晶体作为参考晶体。

双晶形貌术中参考晶体与被分析的晶体有各种排列方式。根据两者所用的衍射面之间的关系，可作如下分类：

(i) 平行和非平行排列。按照两个晶体衍射面之间的关系，可分为平行排列和非平行排列，如图 7.22(A)，(B) 所示。

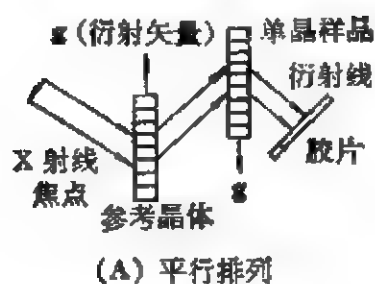
(ii) 对称和非对称型。按照衍射面相对该晶体表面是否平行或垂直，分为对称型和非对称型。如图 7.22(C)，(D) 所示。

(iii) 同向和反向。按照两晶体衍射面法线正向(即与衍射线夹角为锐角方向)是同向或反向，可分为同向排列和反向排列，如图 7.22(E)，(F) 所示。

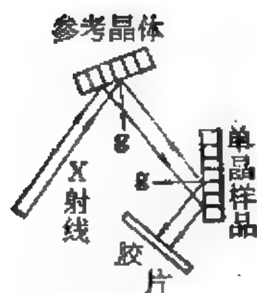
(iv) 透射和反射。按照两晶体衍射关系是劳厄几何还是布喇格几何，可分为透射和反射等。如图 7.22(G)，(H) 所示。

双晶形貌术的仪器装置比较复杂，两个晶体台都必须能沿三个相互垂直的轴旋转及沿晶片法线方向作微动平移，以便调节两个晶体，使入射线、两晶体衍射线及计数管都处在同一水平面上，并使两晶体均精确地处于衍射位置上，胶片垂直于衍射线。

(i) 平行与非平行排列

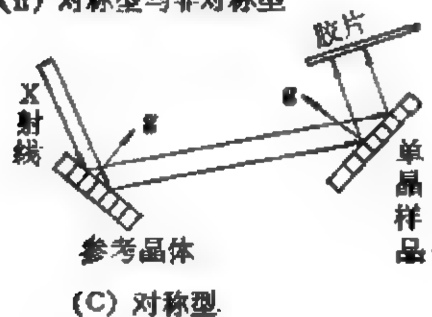


(A) 平行排列



(B) 非平行排列

(ii) 对称型与非对称型

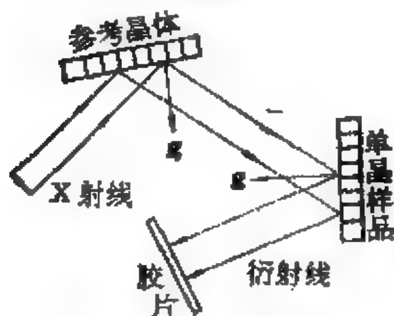


(C) 对称型

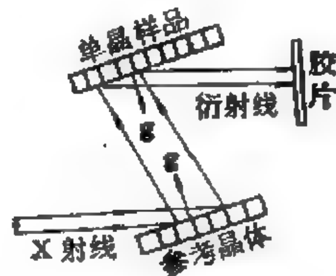


(D) 非对称型

(iii) 同向与反向

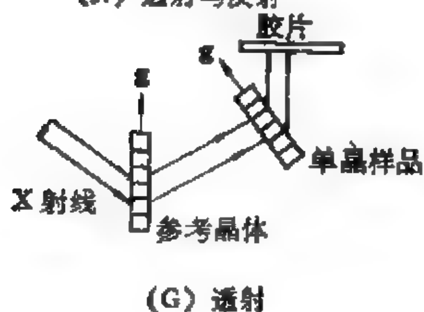


(E) 同向

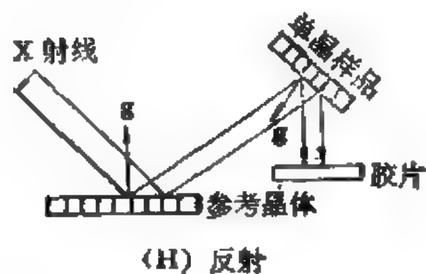


(F) 反向

(iv) 透射与反射



(G) 透射



(H) 反射

图 7.22 双晶形貌术的分类.

(4) 异常透射形貌术　1941 年博曼 (Borrmann) 发现了X射线异常透射现象，当X射线入射线束和衍射线束通过 $\mu t > 10$ 的厚晶体样品时，其透过的X射线强度不遵循 $I = I_0 e^{-\mu t}$ 公式，I_0 为入射X射线束的强度，μ 为晶体的线吸收系数，t 为X射线穿透行程． 该方法是用来研究吸收系数较大的单晶样品中的结构缺陷，对许多重要的技术晶体，如：锗 (Ge)、砷化镓 (GaAs)、钽酸锂 ($LiTaO_3$)、钼酸铅 ($PbMoO_4$)、锗酸铋 ($Bi_{12}GeO_{20}$) 等，这些晶体即是使用银 (Ag) 靶，也只能穿过约 30μ 厚的晶体，但利用异常透射效应技术来获得形貌图是比较方便的．异常透射形貌术的衍射几何如图 7.23 所示。

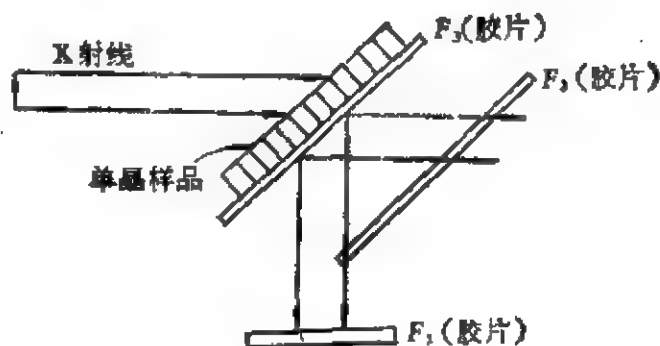


图7.23　异常透射法实验布置示意图.

实验方法与朗 (Lang) 透射形貌术的相同，一般选择晶体厚度 μt 为 10 至 20 时，曝光时间较长，若采用线焦点，曝光时间可以缩短。

7.7.2　衍衬象

X射线形貌图所记录的信息需要经过详尽的分析才能充分地揭示出来．近完整晶体的缺陷周围是点阵受到较大畸变的不完整区，此X射线所产生的异常衍射强度可采用运动学理论来处理，该理论忽视了衍射波的次级散射作用及入射波和衍射波之间的相互作用，并把样品中从每个体积元发出的X射线散射看成与另一个体积元发出的X射线散射互不相关．人们把这种区域称为运动学衍射区．完整晶体部分的衍射强度，必须用X射线动力学理论

来处理．动力学衍射理论考虑了晶体中的入射波与散射波间的相互作用．这种区域称为动力学衍射区．也就是说，近完整晶体中存在着完整点阵的动力学衍射区和不完整点阵的运动学衍射区．这样两个不同的衍射区所形成的衍衬象也是不同的．X射线衍射形貌术是利用晶体的完整区与不完整区对X射线衍射强度的差异直接显示晶体内部缺陷的一种方法．因此，凡是晶体中的缺陷和各种应力场等都可以在形貌术中形成衍衬象．

衍衬象可以分为三种，即直接象、动力学象和中间象．

晶体缺陷的直接象是缺陷的应变场直接对X射线衍射而造成的．

晶体缺陷的动力学象是由异常透射效应而形成的，这可用动力学衍射理论进行解释．

晶体缺陷的中间象比较复杂，它是由被缺陷交截的波场重新进入完整晶体区时，激发出新的波场所造成的衬度象，即中间象．

凡是晶体缺陷，诸如：位错、层错、点缺陷群、孪晶、亚晶界以及各种应力场，其中包括微应力区与长程应力场等都可能在形貌图中形成衍衬象，因此，对形貌图的分析应包括下列主要内容：

（1）衍衬象的识别，根据衍衬象形态和方位来判断缺陷的类型．

（2）缺陷的组态，分布和伯氏矢量（**b**）的观测以及缺陷的交互作用．

（3）缺陷与晶体各族晶面的发育以及生长工艺之间的关系．

位错线周围的点阵畸变是各向异性的． 对于螺型位错而言，伯格斯（Burgers）矢量（**b**）所处的点阵平面具有最小的畸变，而垂直于伯氏矢量（**b**）的那些点阵平面的畸变最大．刃型位错也具有类似的情况． 位错线的伯氏矢量（**b**）方向表示最大应变的方向．根据衍射矢量 **g**、最大应变矢量 **s** 与衍衬度的关系得到

$$\begin{cases} \mathbf{g}\cdot\mathbf{s}=1 & \text{衍衬度最大，} \\ \mathbf{g}\cdot\mathbf{s}=0 & \text{衍衬度最小．} \end{cases} \tag{7.25}$$

根据衍射矢量 **g**、伯氏矢量 **b** 或位错线矢量 **l** 间的关系可得出

$$
\left.\begin{array}{ll}
\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=1 & \text{衍衬度最大,}\\
\begin{cases}\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0,\\ \mathbf{g}\cdot\mathbf{l}=0.\end{cases} & \text{衍衬度最小或消光。}
\end{array}\right\}
\tag{7.26}
$$

螺型位错的消光条件为

$$\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0.$$

刃型位错的消光条件为

$$
\begin{cases}\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0,\\ \mathbf{g}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{l})=0.\end{cases}
\tag{7.27}
$$

衍衬度与 **g**, **b** 的关系如图 7.24 所示。图中标出的文字系指以此面作为衍射面时，位错衍衬度的大小。

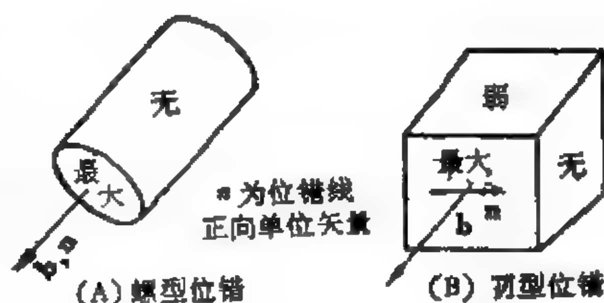


图 7.24　位错线在形貌图中的衍衬度与 **g**, **b** 的关系示意图。

衍衬象的分辨率受许多实验条件的影响，例如朗（Lang）法直接象的分辨率主要受下列因素的影响：

（1）缺陷衍衬象的固有宽度；

（2）完整晶体的布喇格反射的角宽度；

（3）单色 X 射线的波长发散度引起的角发散；

（4）入射 X 射线的垂直发散度；

（5）入射 X 射线的水平发散度；

（6）胶片或其他记录系统的分辨率等。

§7.8　电 子 衍 射

自从五十年代初第一台电子显微镜问世后，电子衍射理论一直是发展晶体电子显微学的理论基础，而电子显微镜的发展又为开展多种电子衍射实验技术创造了条件，使对晶体的象观察与结构分析密切结合起来。现在，电子显微镜已成为一个研究晶体结

构、晶体微观形貌及化学组成的综合仪器。为了有效的利用现代电子显微镜和正确分析实验结果，必须掌握电子衍射的基础知识。

7.8.1 电子波的性质

电子具有波动与微粒的二象性。电子的静止质量

$$m_0 = 9.1091 \times 10^{-28}\text{克},$$

相当于氢原子重量的 $\frac{1}{1838}$，它可用一定波长来描述。根据量子力学求出，电子波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \tag{7.28}$$

式中 m 为电子的运动质量，v 为电子运动速度，h 为普朗克(Plank)常数 ($h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒)

从式 (7.28) 中可以看出，电子波的波长与电子运动速度成反比，而电子运动速度与加速电压成正比，因此，可以根据加速电压，计算出电子波的波长，即

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{150}{V}}, \tag{7.29}$$

式中 λ 以埃(Å)为单位，V 以伏特为单位，e 为电子的电荷 ($e = 4.803 \times 10^{-10}$ 静电单位)。若电压超过几个千伏时，电子运动的速度很快，其质量相应的要发生变化，此时则要考虑相对论的修正。这样电子波的波长可表示为

$$\lambda = \frac{h\sqrt{150/eVm_0}}{(1 + eV/1200m_0c^2)}, \tag{7.30}$$

式中 m_0 为电子的静止质量，c 为光速。

表 7.3 列出了几个加速电压与电子波的波长的关系。

从表 7.3 中可以看出，在同样的电压下，所得到的电子波的波长比通常所用的 X 射线波长要短得多，因而晶体样品对电子束的吸收很大，故所用的晶体样品只能是薄片状，一般厚度不超过几百埃。

表 7.3　加速电压与电子波波长的关系

电压(伏特)	波　长 (埃(Å))
150	1.0
1,000	0.38763
10,000	0.12204
100,000	0.03701
1,000,000	0.00872

7.8.2　厄瓦耳作图法和布喇格近似公式

在电子衍射中，由于加速电压很高，电子束的波长很短，例如在 100kV 加速电压条件下，电子波长为 0.03701 Å。根据厄瓦耳作图法的原则，晶体的倒易点阵矢量长度和反射球的半径长度相比，反射球的半径要大两三个数量级，这就使低指数的倒易阵点只能在很小的衍射角处产生衍射。这样可将反射球面看作是一个平面，反射圆的圆周接近于直线(如图 7.25 所示)，这意味着当电子束与薄片晶体表面相垂直时，衍射斑点的图象系由相互正交的两组平行直线的交点组成，衍射斑点可看作是方格上放大的阵点。

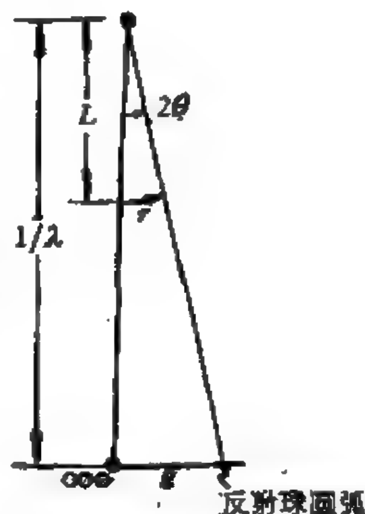


图 7.25　反射球面在局部上可近似认为是平面.

当收集衍射图象时，若胶片到样品的距离为 L，在胶片上测得的 (hkl) 面衍射斑点到中心 (000) 斑点的距离为 r，倒易矢量的长度为 g，从简单的几何关系可知

$$\frac{g}{\frac{1}{\lambda}} = \frac{r}{L}, \text{ 即 } r = gL\lambda,$$

或者

$$g = \frac{r}{L\lambda}, \tag{7.31}$$

这里的 $L\lambda$ 乘积称为仪器常数。

由式(7.31)，可以从衍射花样求得晶体结构的信息。同时也表明了，电子衍射图象是通过倒易点阵原点，垂直于入射电子束的倒易平面上倒易阵点的分布，被放大 $L\lambda$ 倍的结果。

由倒易点阵的性质可知

$$g=\frac{1}{d}.$$

由式(7.31)可得

$$r\cdot d=L\lambda. \tag{7.32}$$

式(7.32)可以认为是近似的布喇格反射公式。由于测量对称斑点或对称线的距离比单独测量 r 要精确得多，所以在实验中更常用的公式为

$$2r\cdot d=2L\lambda. \tag{7.33}$$

若从精确布喇格公式出发来求出近似的差值，则可以得出，当 r 越大时，其差值也越大，所以要进行修正。

7.8.3 电子衍射仪与扫描电子衍射仪

(1) 电子衍射仪 电子衍射仪的示意图如图 7.26 所示。

在荧光屏上除了观察到中央的透射斑点外，还可以在其周围观察到一系列衍射斑点。电子束焦斑 r 越小，电子衍射仪的分辨率越高，衍射距离 L 越大，分辨率也越高。分辨系数 η 的定义如下：

$$\eta=\frac{r}{L}. \tag{7.34}$$

分辨系数越小，电子衍射仪的分辨率就越高，这就要求 L 要大，r 要小。衍射距离 L 的长度一般在 500—1000 毫米。同时，使用双聚光镜，可缩小焦斑 r。

(2) 扫描电子衍射仪 扫描电子衍射仪方框图如图 7.27 所示。电子束产生的衍射束经过扫描线圈的偏转作用，逐个扫过入射光栏，而进入电子能量分析仪，不同能量的电子在静电场或磁场

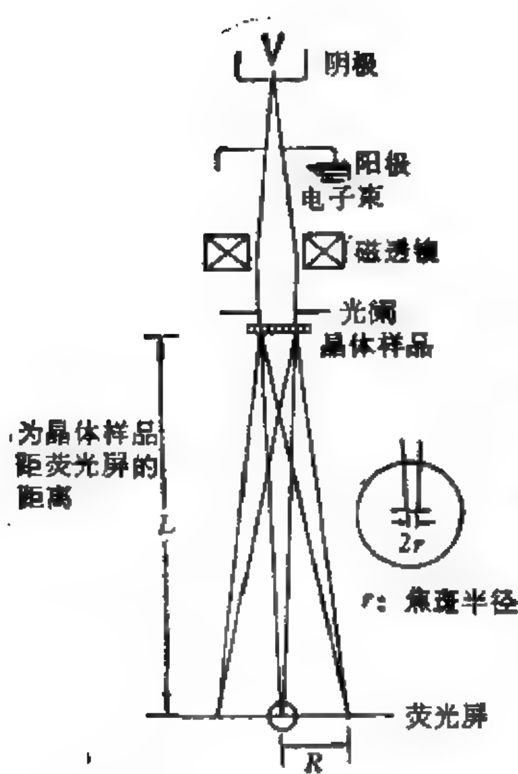


图 7.26 电子衍射仪示意图.

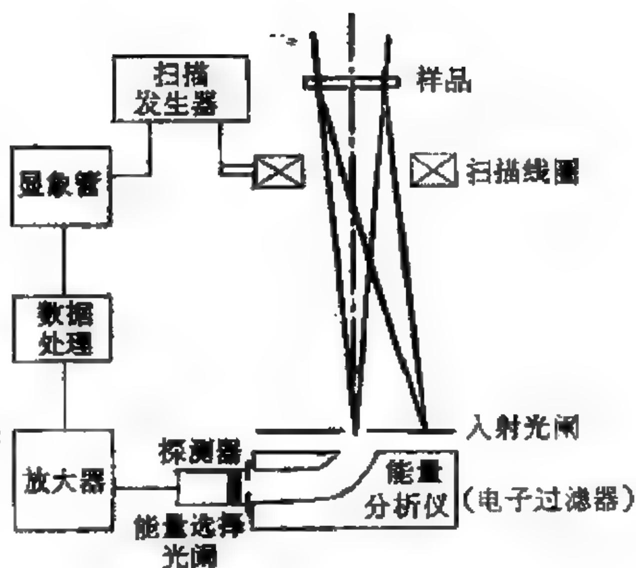


图 7-27 扫描电子衍射仪的方框图.

的作用下,产生不同程度的偏转而分散开来,再用能量选择光栏把无能量损失的弹性散射电子挑选出来，经探测器接收并转换为电脉冲信号，经放大和数据处理后，再在显象管的荧光屏上显示出来.

扫描电子衍射仪有下列优点:

(i) 接收系统灵敏度高,可做瞬时电子衍射，便于研究全过程仅为几秒钟的反应过程中的结构变化.

(ii) 可以直接得到衍射强度数据，便于进行数据处理和定量分析工作.

(iii) 可得到背景低、清晰度高的电子衍射图象等.

7.8.4 电子衍射图象的对称性

高能电子衍射所显示的都是倒易点阵原点附近某平面上的倒易图象,所以当研究电子衍射图象的对称性时,只要研究平面对称性就行了. 平面晶体的点群，只有 10 种,即: C_1-1, C_2-2, C_3-3,

C_4-4，C_6-6，C_s-m，C_{2v}-$2mm$，C_{3v}-$3mm$，C_{4v}-$4mm$ 和 C_{6v}-$6mm$ 等。

在电子衍射中，hkl 与 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射具有相同的强度，这相当于在晶体倒易点阵中均引入一个对称中心，但在二维电子衍射图中，则相当于在衍射图象上加上一个二次对称轴，这样，平面晶体的 10 种点群，就归并成 6 种对称类型。这 6 种点群的零层倒易平面点阵的衍射斑点分布，如图 7.28 所示。

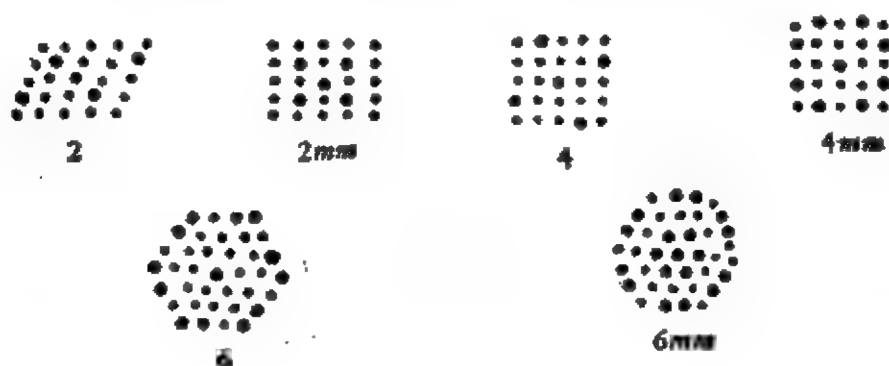


图 7.28 零层倒易点阵平面的对称性。

根据所摄取的衍射图象与上述 6 种点群进行比较便可确定该晶体薄片所属的点群。

7.8.5 电子衍射的特点及其应用

(1) 电子衍射的特点 (A) 高能电子波的波长很短，因此晶体对电子波的吸收很大，所以只能对晶体薄片进行研究。电子衍射对研究晶体的表面结构的确是一种较好的方法。

(B) 电子衍射是由原子核和核外电子所决定的，电子波的原子散射因子 f_e 能反映出被照物质的原子核与核外电子的作用。X 射线的原子散射因子 f_x 反映的只是核外电子。因此，同一原子对电子束的散射能力远大于对 X 射线束的散射能力。$f_e:f_x = 10^3:1$，而原子散射强度 I_a 与 f^2 成正比，因此二者相应的散射强度之比约为 $10^6:1$，由此可见，电子衍射强度远大于X 射线的衍射强度。当收集电子衍射图象时，曝光时间一般只需几秒钟。

(C) 轻元素对电子衍射的贡献要比对 X 射线衍射的贡献明显

得多，电子衍射为原子核和核外电子所决定，f_e 又与原子序数 Z 有关，而且 f_e 与 Z 的关系对于不同的衍射角 (2θ) 是不同的．由于 f_e 与 $Z^{2/3}$ 成正比，X 射线的 $f_x \approx Z^{\alpha}$，$\alpha \geqslant 1$，所以利用电子衍射较易确定轻原子在晶体中的位置．

(2) *电子衍射的应用* 随着科学技术的发展，现可将电子衍射的方法分为两大类，即高能电子衍射和低能电子衍射．高能电子衍射所需要的加速电压，可高达几万伏以至几十万伏，甚至几百万伏．低能电子衍射所需要的加速电压在几百伏以下．在高能电子衍射时，如果所用的样品是单晶薄片，则可获得点状分布的衍射图象，这便于研究晶体的对称性、晶胞大小和形状以及晶体结构缺陷、相变等．如果所用的样品为多晶时，则可获得呈一系列同心圆的衍射图象，由于 θ 角度很小，可以利用式 (7.32) 求得晶体的面网间距 d，即

$$d = \frac{L\lambda}{r}, \tag{7.32'}$$

其中 r 为衍射线圆环的半径．

根据衍射图象可测定各衍射线的衍射强度 (I)，利用所获得的一组 d-I 的数据就可作为鉴别物相的依据．低能电子衍射可用来测定金属、无机化合物、半导体等表面结构，研究表面相中外层原子与吸附分子的结构和成键等特征．

§ 7.9 中 子 衍 射

1936 年人们就发现了中子的衍射特性，但直到 1945 年以后，这一技术才获得了快速的发展，这主要是由于核反应堆技术发展的结果．中子衍射现已成为研究磁性材料的结构、晶体结构中轻原子位置、生物材料的结构的有力工具，同时它也是认别原子序数相近的晶体结构、晶体缺陷以及液体、玻璃和气体等结构的一种有效的测试方法．

中子是组成原子核的基本粒子，中子的宏观电荷为零，中子和

X射线一样具有波动性和粒子性的二象性。当中子通过结晶物质时，也产生与X射线类似的衍射现象。

速度均匀的一束中子，具有一定的波长，中子束的波长 λ 与其速度的关系与电子束的相同，将式(7.28)中的 m 和 v 分别换为中子的质量和速度即可。从原子能反应堆射出来的中子束，其波长是连续辐射的，为了获得单色的中子波，一般采用晶体进行分光。这样所获得的中子波波长为

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}.$$

常作为单色化的晶体有氟化钙(CaF_2)、方解石($CaCO_3$)等晶体。氟化钙晶体的(111)面的衍射波长为1.54 Å，(222)面的衍射波长为0.75 Å。方解石晶体的(220)面的衍射波长为1.16 Å等。

7.9.1 中子衍射原理

当晶体受到X射线束、中子束照射时，虽然均能产生衍射，但中子衍射与X射线衍射不同，因为中子衍射是中子和原子核相互作用的结果。就原子的散射而言，若以 f_x 代表X射线的原子散射因子，f_N 代表中子的原子散射因子。f_x 是由原子核外电子数目和分布情况所决定。对大多数的原子而言，f_N 主要是依赖于原子核。f_x 随入射方向和散射方向夹角的增大而迅速衰减，f_x 的衰减取决于 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$，$\theta$ 为掠(衍)射角；但 f_N 并不随 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 而衰减，如图7.29所示。

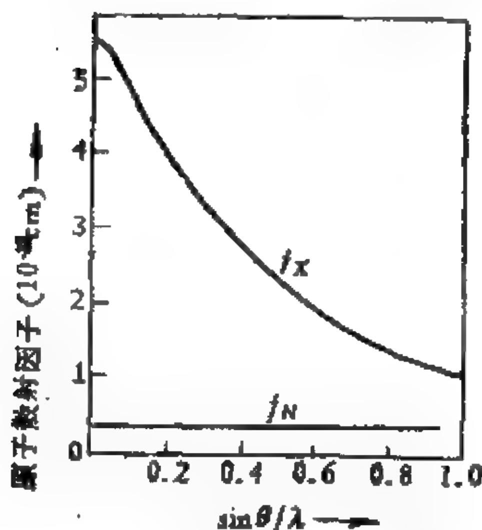


图7.29 钾(K)原子的原子散射因子与 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的关系.

中子的原子散射因子与其原子序数无直接关系，实验上测定

的一些元素的中子散射因子见表 7.4.

表 7.4 一些元素的中子散射因子 f_N

元素	原子序数	特定核	中子散射因子 f_N ($\times10^{-12}$cm)
H	1	^{1}H ^{2}H	−0.374
C	6	^{12}C ^{13}C	0.667 0.665
O	8	^{16}O ^{17}O	0.580 0.578
Cl	17	^{35}Cl ^{37}Cl	1.18 0.26
Mn	25	^{55}Mn	−0.39
Cu	29	^{63}Cu ^{65}Cu	0.67 1.11
As	33 ⋮	^{75}As ⋮	0.64 ⋮

从表 7.4 中可看出，同一元素的各种同位素核的大小和结构的不同时，f_N 的大小亦不同，甚至会出现不同符号，但对于大多数原子的中子散射因子来说，其差别都在 2 至 3 倍之间.

虽然一般原子的中子散射过程是一个与核相互作用的过程，然而对于磁性原子来讲却是一个例外，因为要附加一个散射——称为磁散射，磁散射是中子磁矩和原子磁矩相互作用的结果，只有借助于中子散射才能确定磁性材料的磁性结构，因为如果利用晶体学的空间群理论来确定磁性结构及其对称性时，将会遇到困难.

根据中子的原子散射因子 f_N 和原子坐标来计算结构因子 N，而衍射强度正比于结构因子 F_N 的平方，即

$$I_N = F_N^2, \tag{7.35}$$

$$F_N = \sum_j f_{Nj}\exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)].$$

当中子束通过磁性晶体时会产生磁性的中子衍射。对于非极性晶体而言，(hkl) 反射的结构因子 F_{hkl} 的平方等于两项之和，这两项分别表示核与磁性衍射强度，于是有

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j f_{Nj} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 + \left| \sum_j p_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2. \quad (7.36)$$

上式第一项为核散射结构因子；第二项为磁散结构因子。式中 p_j 为第 j 个原子的磁散射结构因子，若用矢量表示，它不仅与磁矩大小有关，而且与磁矩方向有关。用中子衍射测量磁性晶体的结构时，中子衍射强度是核衍射强度与磁衍射强度之和，即

$$I_{hkl} = I_{hkl}(\text{核}) + I_{hkl}(\text{磁}). \quad (7.37)$$

如果用单晶体进行中子衍射测量，则衍射强度可写为

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 / \sin 2\theta. \quad (7.38)$$

当收集到衍射强度 I_{hkl} 后，可用傅里叶综合法把欲求的原子坐标参数 (x, y, z) 定出来，其大致步骤如下：先把衍射强度还原为结构因子 $|F_{hkl}|$，再乘上相角数值，然后用傅里叶变换，计算中子散射密度 $\rho_N(x, y, z)$ 图，一般采用下式计算：

$$\rho_N(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_l |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \cdot e^{i2\pi(hx+ky+lz)}. \quad (7.39)$$

由 $\rho_N(x, y, z)$ 便可了解到晶胞中原子的位置.

7.9.2 中子衍射实验装置及其应用

中子衍射实验装置示意图如图 7.30 所示。

根据中子衍射的特点，它可用于对以下几方面问题的研究.

(1) 测定晶体结构中的轻原子位置，尤其是对氢原子位置的测定更为有效。中子衍射与原子序数无直接联系，轻原子的散射因子通常不是一个突出问题，例如：氧原子的 f_N 为 0.58×10^{-12} 厘米，氢原子的 f_N 为 -0.37×10^{-12} 厘米，重金属钨、金、铅的 f_N 分别

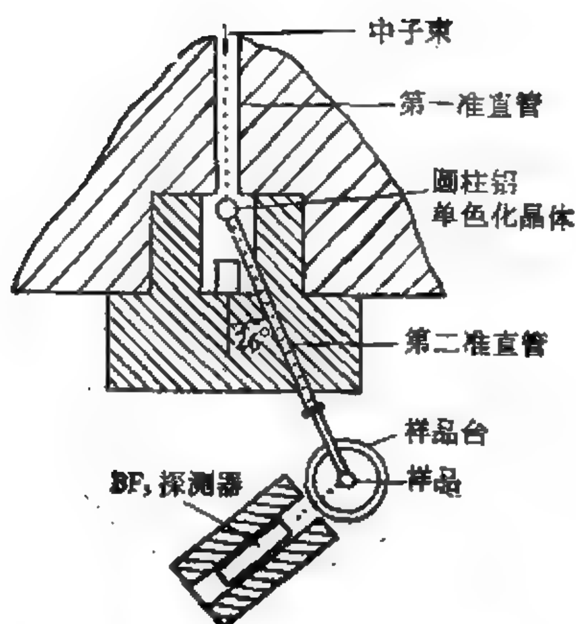


图 7.30 中子衍射实验装置示意图.

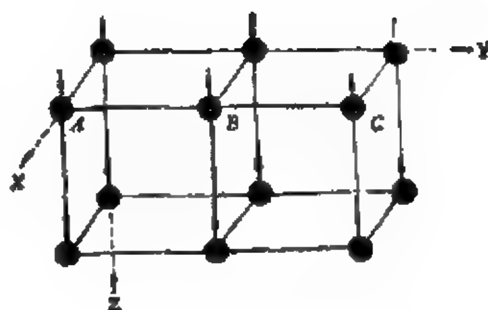


图 7.31 铁磁结构的磁矩方向.

为 0.48×10^{-12} 厘米，0.76×10^{-12} 厘米、和 0.94×10^{-12} 厘米，它们均为同一个数量级，因而是较容易探测的. 原则上，在整个有机化学领域的晶体结构中，到处都有需要研究氢原子位置的问题. 因此，应用中子衍射的优越性就更为突出.

(2) 如何认别原子序数相近原子所组成的晶体结构，这在实际的研究和应用工作中是往往碰到的事情. 利用 X 射线衍射的数据是不可能认别同一化合物中原子序数相近的两种原子，诸如：合金 Fe-Co 中 Fe 和 Co，尖晶石($MgAl_2O_4$)中的 Mg 和 Al 原子等，但这些原子对中子的散射因子是不同的，因此，根据中子衍射的数据就可以认别同一化合物中原子序数相近的两种原子.

(3) 研究磁性晶体结构. 通过对磁性晶体材料的研究，人们发现，具有磁矩的原子会发生中子的磁散射.

在顺磁材料中，磁矩的方向在原子间作任意变化，对布喇格衍射峰没有磁性作用.

在铁磁材料中，铁磁结构的磁矩方向如图 7.31 所示. 在该图中，向上箭头“↑”表示磁矩方向，晶胞在 y 轴方向的长度为 AB. 单一畴内所有的磁矩指向同一方向，磁性散射的峰值准确地出现在和核散射峰相同角度位置上，于是核散射峰值将被磁性分量加强.

铁磁材料的磁性散射对中子衍射图谱的影响，如图 7.32 所示。



图 7.32 磁性散射对中子衍射图谱的影响示意图。图中峰值阴影部分表示磁性分量加强部分。

在反铁磁材料中，反铁磁结构的磁矩方向如图 7.33 所示。

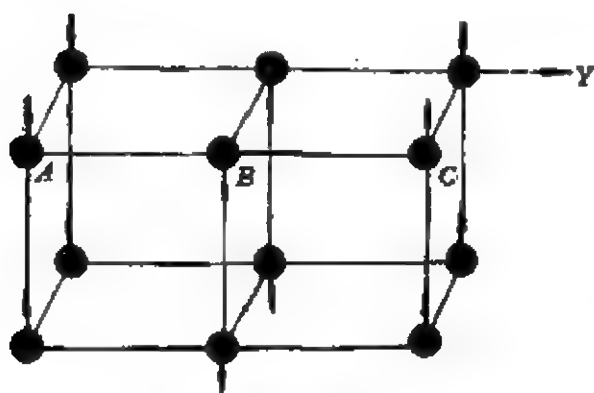


图 7.33 反铁磁结构的磁矩方向。图图中↑，↓均表示磁矩方向。

当考虑晶体的磁性时，其主要特征是晶胞在 OY 方向的长度不再是 AB，而是 AC，结果在中子衍射图谱上出现了附加峰。反铁磁材料的磁散射对衍射图谱的影响如图 7.34 所示。

苏联的舒布尼可夫 (Shubnikov) 利用反对称性概念来描述磁性晶体材料的对称性。他在一般对称操作的基础

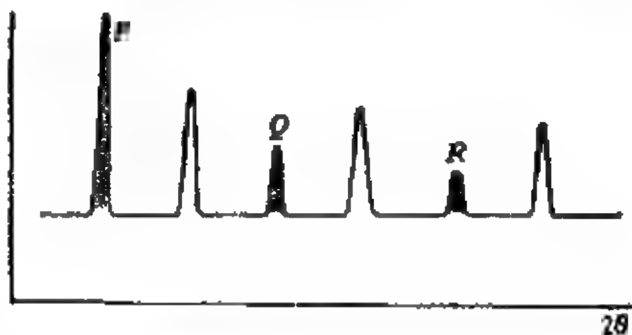


图 7.34 反铁磁结构的磁散射对衍射图谱的影响示意图。图中 P，Q，R 衍射峰为磁散射所附加的衍射峰。

上加上了标记为 R 的新操作，新操作反转了磁矩的方向，把描述铁磁性与反铁磁性晶体结构的 230 种空间群增加到 1651 种空间群，后来称这些空间群为舒布尼可夫群. 磁性晶胞可以在与化学晶胞有关的一个或者几个方向加倍，利用反平移的概念可以比较清楚地说明这一点. 方向性平移能从空间一点到达磁矩及其所有邻近的磁矩都倒转的那一点，但不能到达同向点. 巴劳（Barlow）等人利用这个概念，把 14 种布喇菲点阵发展成 36 种磁性布喇菲点阵. 在对称元素中引入反转对称轴、螺旋反转对称轴和反滑移面等新概念来描述磁性物质的对称操作，并与磁性点阵相组合就发展成舒布尼可夫空间群了. 图 7.35 绘出了一些说明磁矩的运转方式的例子.

第一类对称操作		第二类对称操作	
平移	转动 2	反伸 $\bar{1}$	反映 m
磁矩作为环形电流			
反平移 t'	反转 $2'$	反反伸 $\bar{1}'$	反反映 m'

图 7.35　磁对称中的磁矩的运转方式.

借助中子衍射测量发现，反铁磁体结构中存在一个特殊的类型，称为螺旋磁体. 在这种磁体中，磁矩方向的轨迹是一条螺旋线. 金锰合金（Au_2Mn）就是这类结构的一个实例.

（4）用于分子结构的研究．利用中子衍射研究分子结构的典型实例是对苯（C_6H_6）的简单衍生物的研究． 研究小分子中氢键的实例是对 α 间苯二酚、n-$C_6H_4(OH)_2$ 和 α 型氘化二水草酸



$$(COOD)_2 \cdot 2D_2O$$

分子等．此外，中子衍射还可用于对生物材料的结构等研究．

（5）可用于对液体、玻璃和气体的研究等．

参 考 文 献

[1] 周公度著，晶体结构测定，科学出版社（1981）．

[2] 许顺生著，金属X射线学，上海科技出版社（1964）．

[3] 郭常霖著，新型无机材料，第七卷二期，中科院上海硅酸盐研究所（1979）．

[4] 赵伯麟著，薄晶体电子显微象的衬度理论，上海科技出版社（1980）．

[5] A. 纪尼叶著、施士元译，X射线晶体学，科学出版社（1959）．

[6] 郭可信、叶恒强、吴玉琨著，电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社（1983）．

[7] M. J. Buerger, Contemporary Crystallography, McGraw-Hill Book Company, New York (1970).

[8] M. J. Buerger, X-Ray Crystallography, Wiley (1942).

[9] G. E. Bacon, Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford (1975).

[10] Vainshtein. B. K., Structure Analysis By Electron Diffraction, Pergamon (1964).

[11] Taylor. A., X-Ray Metallography, Wiley, New York (1961).

[12] Bragg. W. L., The Development of X-Ray Analysis, Bell (1975).

[13] A. M. Alper., Phase Diagrams, Vol. 6-V, Academic Press, Inc. (1978).

[14] Wilson. A. J. C., Elements of X-Ray Crytallography, Addison-Wesley (1970).

[15] Lipson. H. Steeple. H., Interpretation of X-Ray Power Diffraction Patterns, Macmillan (1970).

[16] Lipson. H. W. Cochran, The determination of Crystal Structures, G. Bell, London (1966).

[17] Klug. H. P. Alexander L. E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2nd. Ed. Wiley (1974).

第八章 晶体缺陷

根据晶体点阵结构理论，晶体的主要特征是其结构基元作点阵式排列的周期性，但实际晶体总是或多或少地偏离了严格的周期性，而存在着各种各样的缺陷。

晶体缺陷对其电、磁、光、声、热等物理性质都会产生些影响。

晶体缺陷的种类繁多，在习惯上，人们根据晶体缺陷在空间延伸的线度来进行分类，于是便可概括地分为点、线、面和体等缺陷。

§8.1 晶体的点缺陷

晶体中常见的点缺陷，主要是点阵空位、间隙原子、杂质原子和原子周期序列错位等。在离子晶体中，点缺陷还常常伴随电子结构缺陷，如点缺陷俘获电子或空穴造成色心。点缺陷间交互作用还可能造成更复杂的缺陷，如点缺陷对、点缺陷群等。

8.1.1 热缺陷

晶体中由于热起伏而产生的点阵空位和间隙原子或离子称为热缺陷。热缺陷又分为夫伦克耳（Frenkel）缺陷和肖脱基（Schottky）缺陷，现以 AX 型离子晶体为例来说明这两种缺陷。

夫伦克耳缺陷 当一个理想完整 AX 型离子晶体的温度高于 0K 时，晶体的正、负离子处于不停的热运动状态。当温度继续升高时，原子的平均动能随之增加，振动振幅增大。离子间的能量分布遵循麦克斯韦（Maxwell）分布规律，当某些具有比平均能量大的离子，待其能量增加到足够大时，就可能离开原来所占据的阵点平衡位置，而转移到晶格的间隙位置，结果就造成了一个离子空位和邻近的一个间隙离子，在晶体中这种同时产生的一对间隙离子和

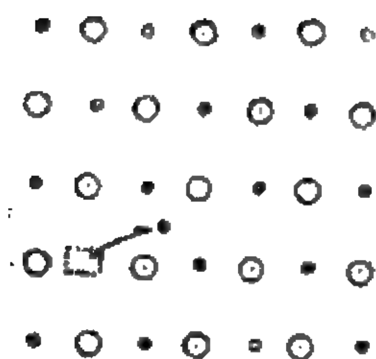


图 8.1 AX 型离子晶体中的夫伦克耳缺陷.

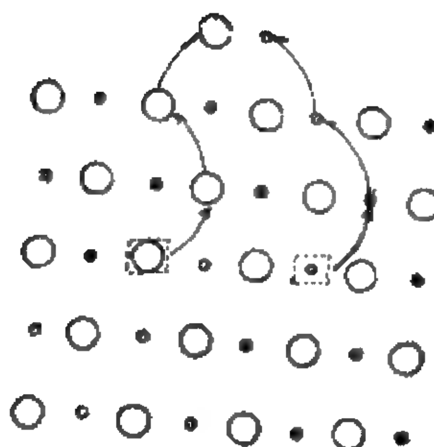


图 8.2 AX 型离子晶体中的肖脱基缺陷.

离子空位，称为夫伦克耳缺陷，如图 8.1 所示.

肖脱基缺陷 如果在 AX 型离子晶体表面上的离子受热激发而离开晶体表面，那么在离位离子的位置上，就产生了空位，而晶体内部的一个离子就会跑到晶体表面接替该空位，从而在晶体内部就产生了离子空位. 若是一个正离子跑到晶体表面接替该空位，在晶体内部将形成一个正离子空位. 若是一个负离子跑到晶体表面接替该空位，在晶体内部将形成一个负离子空位. 另外，由于晶体本身电中性的要求，晶体中的正、负离子空位，应具有基本上相同的数目，总起来看，就好象离子空位从晶体表面向其内部迁移一样，这种空位称为肖脱基缺陷，如图 8.2 所示.

点缺陷的存在将使晶体的内能增加，但无序度也随着增加，这样致使晶体的熵增大. 根据热力学体系吉布斯自由能表达式:

$$G = U - TS,$$

U 为晶体的内能，T 为绝对温度，S 为晶体的熵. 一定量的点缺陷，有可能使晶体的自由能反而下降. 根据体系自由能极小的条件，可以求出热力学平衡状态下的点缺陷浓度.

晶体中夫伦克耳缺陷的浓度 C_F 随温度变化的关系可表示为

$$C_F=\frac{n_F}{(N\cdot N_i)^{\frac{1}{2}}}=\exp\left(\frac{-\mathscr{E}_F}{2kT}\right), \tag{8.1}$$

式中，n_F 为夫伦克耳缺陷的数目，N 为阵点数，N_i 为间隙离子数，$\mathscr{E}_F$ 为形成一对离子空位和间隙离子所需的能量，k 为玻耳兹曼常数，T 为绝对温度.

晶体中肖脱基缺陷的浓度 C_S 随温度变化的关系，可表示为

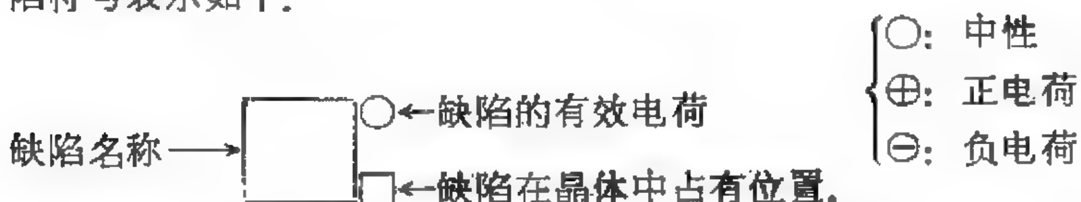
$$C_S=\frac{n_s}{N}=\exp\left(\frac{-\mathscr{E}_S}{2kT}\right), \tag{8.2}$$

式中，n_S 为肖脱基缺陷数目，$\mathscr{E}_S$ 为离子空位的形成能.

8.1.2 杂质缺陷

晶体中的杂质缺陷大致可分为两类，一类是取代杂质原子或离子缺陷，而另一类是间隙杂质原子或离子缺陷.

取代杂质原子或离子缺陷　取代杂质原子或离子缺陷可用缺陷符号表示如下：



例如：在半导体单晶硅中，有控制地掺入微量的三价硼（B）原子，存在有 B^{3+} 取代 Si^{4+} 缺陷时，可表示为 $B_{Si}^{\ominus}$. 若在半导体单晶硅中，有控制地掺入微量的五价磷（P）原子，存在有 P^{5+} 取代 Si^{4+} 缺陷时，可表示为 $P_{Si}^{\oplus}$. 在硅单晶中掺入三价杂质原子和五价杂质原子，所引起的作用是有所不同的，每个三价原子比硅原子少一个电子，称为受主杂质. 但每个五价原子比硅原子多 1 个电子，称为施主杂质. 施主杂质与受主杂质在硅单晶中所构成的导电类型是不同的. 在半导体单晶硅中，若形成 $P_{Si}^{\oplus}$ 缺陷，有一个额外电子比较疏松地束缚在 P 原子上，因此容易被激发到能带的导带中，构成 n 型(电子导电)半导体. 当 B^{3+} 取代 Si^{4+} 的位置后，形成 $B_{Si}^{\ominus}$ 缺陷，其周围少了一个成键电子，从而构成一个空穴，这个空穴被

松弛地束缚在B原子上，这个空穴可被激发而下降到能带的价带中，空穴的运动相当于反向电子运动，构成了p型(空穴导电)半导体。

实验证明，IIIA元素(硼、铝、镓、铟和铊等)和VA族元素(磷、砷、锑等)在硅、锗单晶中形成为取代式杂质缺陷，取代了晶体点阵中原来硅、锗原子所占据的位置。

间隙杂质原子或离子缺陷 有些杂质原子或离子不是取代阵点位置上的原子或离子，而是进入晶体点阵的间隙中，成为间隙杂质原子或离子缺陷。间隙杂质原子缺陷的符号，可在缺陷符号的右下角注上字母 i(interstitial) 来表征。例如：在ZnO晶体中，在点阵间隙中填入 Li^+ 离子，其缺陷符号为 $Li_i^{\oplus}$。在ZnO晶体点阵间隙中掺入H原子，其缺陷符号为 H_i°。

8.1.3 色心

在晶体中，吸收光波的基本单位，通称为色心。一个色心是一个吸收光波的点阵缺陷。如点阵空位俘获一个自由电子或一个自由空穴时，它才是一个吸收光的基团。最简单的色心是 F 心，它是一个负离子空位和一个受此空位电场束缚的电子所构成的。将碱卤晶体置于碱金属蒸气中加热，而后骤冷，这个过程称为增色过程。由于晶体产生了 F 心，故使晶体着色。由于 F 心本身是电中性的，所以一般来说，它在电场作用下是不发生移动，但在一定温度下，其中部分 F 心发生解离，解离了的电子和留下的空位分别带有负电荷和正电荷。因此，在电场作用下，将向正、负电极移动，会引起离子导电，同时晶体逐渐退色。由于 F 心的电子组态和氢原子的很相似，所以 F 心的电子能态可以近似地采用类氢模型来处理，F 心的吸收带是由于电子从基态($1s$ 态)到第一激发态($2p$ 态)的跃迁而形成的。

与上述类似的是，捕获电子的色心还有许多种，如果当一个点阵空位俘获两个电子时，便形成 F' 心。两个近邻的 F 心便构成了 F_2 心。三个近邻的 F 心构成了 F_3 心。两个相邻的负离子空位俘

获一个电子便构成一个 R 心。两个相邻的负离子空位和一个近邻的正离子空位俘获一个电子形成一个 M 心。各种色心均为点缺陷缔合体，如图 8.3 所示。

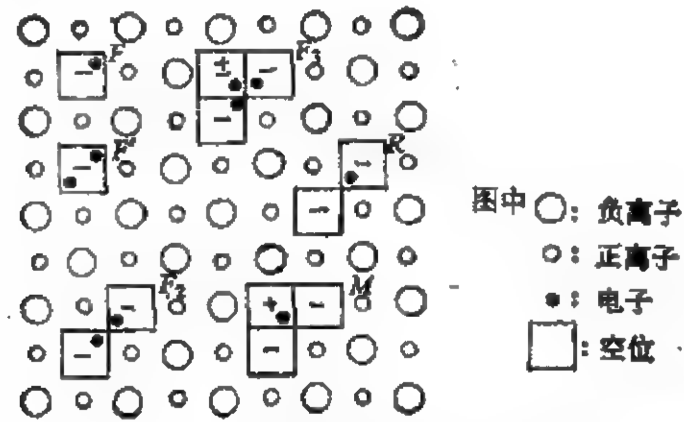


图 8.3 碱卤 (A^+X^-) 晶体中各种空位俘获电子中心所形成的色心.

若把碱卤晶体(如溴化钾、碘化钾等晶体)在卤素蒸汽中加热而后骤冷，则晶体中将出现一些 V 心，含溴过量的溴化钾晶体在紫外区出现 V 心吸收带. V 心是由一个正离子空位俘获一个空穴所构成，它是 F 心的反型体. 此外，尚有 V_2 心、V_3 心、V_4 心等分别为 F_2 心、R 心、M 心等的反型体，它们的缔合体分别表示于图 8.4 中.

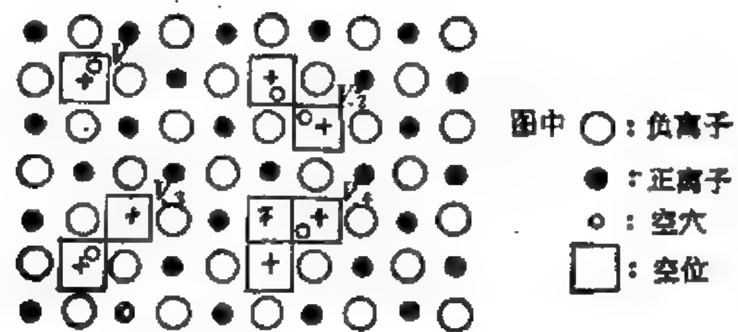


图 8.4 碱卤 (A^+X^-) 晶体中各种空位俘获空穴中心所形成的色心.

当前研究较多的色心晶体，多属于碱卤晶体，其中氟化锂 (LiF) 晶体占有很大的比重，它可用作在室温条件下调频的激光器的材料，调谐输出在 0.62—1.50 微米范围，现 F_2 心连续可调谐

激光输出已达 1.8 瓦.

另外，还有一些激光晶体，由于有色心的存在，反而使其激光性能大大恶化. 如掺钕的钇铝石榴石（Nd^{3+}-YAG）晶体，在生长过程中经常产生大量色心，使晶体呈黄棕色. 由于色心对光的吸收作用，使得在晶体中将产生大量的热，致使其激光性能逐渐衰退，甚至发生炸裂. 现在关于色心的性质及其有关形成的机制还有待进一步地研究.

8.1.4 不定比化合物中的缺陷

道耳顿（Dalton）把化合物组成的定比定律作为肯定化合物性质的依据，诚然，它可以圆满地解释许多有机化合物的性质，但用于解释原子或离子晶体化合物时就遇到了困难. 典型的离子晶体（如氯化钠（NaCl）晶体等）都能合成出不定比化合物. 另一方面，在固溶体晶体中，其组成的不定比性是广泛存在的.

不定比化合物可以有如下两方面的含义：

(1) 纯粹化学定义所规定的不定比化合物，如：



$$FeO_{1+x},\ FeS_{1+x},\ PdH_x$$

（x 是可变的）等化合物，这类化合物所构成的物相是均一的.

(2) 从晶体点阵结构上来看，组成原子或离子的浓度偏离整比性的化合物. 当其组成偏离得很小时，用化学分析或 X 射线衍射分析是难于发现的，但可以通过测量其光学、电学和磁学等性质来进行观测.

如果某一结晶物质能够稳定地存在于某组分变化区间，它必须能够得到或失去原子或离子，并同时保持晶体的电中性，这样就存在着三种情况，即原子或离子取代、原子或离子间隙和原子或离子空位. 原子或离子取代可形成组分可变的固溶体，而间隙原子或离子和原子或离子空位缺陷均可形成不定比化合物. 在离子晶体中，取代、间隙和空位，它可以是阳离子，也可以是阴离子.

当阳离子较小，阴离子较大，因而易于发生极化作用时，易形成 $M_{1+x}X$ 型（M 为金属离子）不定比化合物. 在一般情况下，x 的

变化范围在 10^{-4}—10^{-7} 之间，超出该范围者不多。因为阴离子比阳离子大，所以形成阴离子间隙的可能性是比较少的。

在阳离子缺位时，要求阳离子电价增加，这只限于过渡金属和少数其他金属，但其不定比性较大，例如：$Fe_{0.8}S$ 晶体即属于这种类型。过渡金属元素的不定比性，总是与其标准氧化态有关，例如：在 Cu_2O 晶体中是金属原子缺位，部分 Cu 就由 1 价变为 2 价，但在 CuO 晶体中，则无金属原子缺位，因为没有更高价态的 Cu。出自于类似的原因，在 Fe_2O_3 晶体中会产生金属原子间隙，部分的三价 Fe 可变到二价 Fe。有时也遇到较复杂的情况，如在 TiO_{2+x} 晶体中，x 既可大于 1，也可以小于 1。不管组分变化如何，阳、阴离子都有缺位，当 $x<1$ 时，阳离子空位数多于阴离子空位数；当 $x>1$ 时，阳离子缺位数小于阴离子缺位数。

(1) 不定比化合物的分类　不定比化合物有许多不同的类型，每种类型都有它合理的结构基础。从化合物组成的不定比性来进行分类时，则可分为如下几种类型：

(i) 缺负离子不定比化合物，化学式可写为 MY_{1-x}，其中 x 为一个小的分数。NaCl 晶体在 Na 蒸汽中加热变为黄色，KCl 晶体在 K 蒸汽中加热变为蓝紫色，这是因为它们均都形成了缺负离子的不定比化合物。

(ii) 缺金属离子不定比化合物，化学式为 $M_{1-x}Y$。Cu_2O，FeO，NiO，FeS 和 CuI 等化合物晶体都容易形成缺金属离子不定比化合物晶体。

(iii) 间隙型不定比化合物，化学式为 $M_{1+x}Y$。许多离子化合物会形成间隙型不定比化合物。例如 ZnO，CdO(<650℃)，Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 等化合物晶体易形成这种类型的不定比化合物。

(iv) 替换型不定比化合物，化学式为 $M_{1-2x}M'_{2x}Y$ 或 $MY_{1-2x}Y'_{2x}$。

有些化合物晶体，它们具有相同的负离子，当混入不同金属离子时，这些化合物就会变成固溶体，例如当在 AgCl 晶体中混入少量 $CdCl_2$ 时，AgCl 晶体就会成为固溶体 $Ag_{1-2x}Cd_{2x}Cl$。有些化合物具有相同的金属离子，但由于它的负离子的价态不同，因

此，当混入不同的负离子时，这些化合物也会变成固溶体，例如在 AgBr 晶体中掺入少量 Ag_2S 时，则 AgBr 晶体就会形成 $AgBr_{1-2x}S_{2x}$ 固溶体。

以化合物的类型而论，不定比化合物晶体多数为氧化物、硫属化合物和卤素化合物等晶体。从晶体结构的类型来看，不定比化合物晶体多数为 NaCl 型、TiO_2 型、ZnS（闪锌矿）型、NiAs 型、$CaTiO_3$ 型、$CaWO_4$（白钨矿）型等。在这些晶体结构型中，负离子都形成一定的紧密堆积，正离子处在负离子所形成的配位多面体间隙中，在晶体生长过程中，这些配位多面体发生畸变，改变了共面、共棱或共顶点等的关系，使负离子数目相对减少，从而形成不定比化合物等。

不定比化合物的化学性质与定比化合物的相比没有多大差别，但不定比化合物的某些物理性质对原子组成是非常敏感的，所以这类化合物日益受到材料科学工作者的重视，其中比较典型的代表为锡石（SnO_2）晶体材料。这种晶体的薄膜是一种有发展前途的气敏半导体材料，利用它所制成的气敏元件可以检测空气中易燃易爆的气体，以防止灾难性事故的发生。按照严格化学计量比的 SnO_2 薄膜晶体为电绝缘体，只有当其组成偏离化学计量比时，才会具有导电性，偏离的程度越大，导电性能也就越好。引起锡石晶体导电的可能性有如下两种：一种是过量的 Sn 原子填充到点阵间隙中；另一种是 Sn 原子按点阵的规律排列，其中部分阵点上的 Sn 原子缺位。这两种情况都会使晶体中电子过剩，成为 n 型半导体。一些不定比化合物晶体见表 8.1。

表 8.1　一些不定比化合物晶体

类　　型	不定比化合物晶体
金属原子过剩	ZnO，Fe_2O_3，NaCl，…
非金属原子过剩	UO_2，SmF_2，…
金属原子缺少	CuO，FeS，MnO，PbO，TiO_2，SnO_2，…
非金属原子缺少	NaCl，CdO，TiO，CaO，…

(2) 晶体点缺陷与化合物的不定比性　在二元化合物晶体中，其化学组成为A和X两种原子，组成比为 X:A = n:m，其化学式以 A_mX_n 表示。这种化合物具有一定的晶体结构，根据晶胞中同类原子的数目和晶胞体积，可以求出相应阵点浓度的比值

$$\gamma_L = \frac{[X]}{[A]} = \frac{n}{m}. \tag{8.3}$$

在实际晶体中，X:A 的比值或多或少的偏离 $n:m$，即

$$X:A \neq n:m,$$

这样的化合物称为不定比化合物，它的组成可用化学式 $A_mX_{n(1+\delta)}$ 来表示，δ 是一个很小的正值或负值，其X原子和A原子的浓度比为

$$\gamma_C = \frac{[X]}{[A]} = \frac{n(1+\delta)}{m} \tag{8.4}$$

那么，偏离于整数比的值，可由式 (8.3), (8.4) 中 γ_L 与 γ_C 之差求得，即

$$\Delta = \gamma_C - \gamma_L = \frac{n(1+\delta)}{m} - \frac{n}{m} = \frac{n}{m}\delta. \tag{8.5}$$

偏离值Δ与晶体点缺陷的浓度有关系，例如，当晶体的热缺陷为肖脱基缺陷时，即晶体点阵除主要为A和X原子所占据之外，也还存在有少量的空位 V_X 和 V_A。

$$\begin{aligned}[L_X] &= [X] + [V_X],\\ [L_A] &= [A] + [V_A].\end{aligned} \tag{8.6}$$

由式 (8.4), (8.5) 和 (8.6) 可求得偏离值Δ

$$\Delta = \frac{[L_X] - [V_X]}{[L_A] - [V_A]} - \frac{n}{m}. \tag{8.7}$$

当化合物的组成符合定比定律时，$\Delta = 0$，从而由式 (8.7) 可求得

$$\frac{[L_X] - [V_X]}{[L_A] - [V_A]} = \frac{n}{m}, \tag{8.8}$$

即

$$m(V_X) = n(V_A).$$

式 (8.8) 说明晶体结构中虽然存在有空位缺陷，但是其组成仍然符合化学定比定律.

对于夫伦克耳缺陷，用同样的处理方法，可以求出空位 V_A 与间隙离子 A_i 或空位 V_X 和间隙离子 X_i 的电中性关系.

(3) 不定比化合物的电学性质　大多数离子键和共价键晶体都是绝缘体，而不定比化合物的电子导电却介乎金属和绝缘体之间，因此，这类化合物具有半导体的性质，而且是杂质型半导体，这是因为存在着不定比化合物的不定比性的空位，起到同硅、锗半导体掺磷的效果.

(4) 晶体中点缺陷的实验测定　研究晶体中点缺陷的种类、浓度和存在形式等，比较常用的有以下几种方法:

(i) 热天平微重量法，这种方法可用来测定不定比化合物中组成的相对含量的变化.

(ii) 密度和晶胞常数的 X 射线精确测定.

(iii) 化学分析法，测定多组分固溶体中非正常态原子的价态变化.

(iv) 电导率法，电导率的测定多用于鉴定氧化物和硫化物晶体的点缺陷. 当 A_mX_n 型化合物中的金属离子过剩时，由间隙离子 M_i 和空位 V_X 提供施主能级. 当 A_mX_n 型化合物中的金属离子不足时，由间隙离子 X_i 和空位 V_M 提供受主能级.

另外，还可以利用波谱法(其中包括红外光谱、紫外光谱、可见光谱)；核磁共振、顺磁共振、低电子能谱等波谱学来研究晶体的点缺陷.

§ 8.2　晶体中的线缺陷——位错

线缺陷是晶体中比较常见的一种结构缺陷，人们对这种缺陷的研究比较深入，位错理论现已相当完善，特别是对金属材料中的位错研究得更加透彻. 位错与其他晶体缺陷之间的关系密切，在某种意义上来讲，位错理论在许多主要方面是晶体中其他缺陷的

核心，因为常常用它来解释其他晶体缺陷的形成．对单晶完整性的评价，往往也是以晶体中位错密度的大小来度量．晶体中位错的存在直接影响到晶体的力学性质，如范性、机械强度等，同时，位错对晶体的一系列物理化学性质(如晶体生长、表面吸附、催化、扩散、脱溶沉积等性质)也将产生明显的影响．另外，因为位错是一种结构缺陷，势必会影响到晶体的电、磁、光、声、热等物理性质，所以在研制晶体器件时，首先要选出无位错和位错少的晶体，这样才有利于提高器件的性能．

8.2.1 位错的类型

晶体中的位错缺陷，一般存在两种基本类型，一种为刃型位错，另一种为螺型位错．同时并存以上两种位错成分的，称为混合型位错．

理想完整晶体是由一层一层原子或离子面紧密堆积而成的．但如果原子面在堆积过程中，一个原子面中断在晶体内部，这样在此原子面的中断处就出现了一个位错缺陷，由于它处于该中断原子面的刃边处，故称为刃型位错．如果原子面在堆积过程中，它围绕

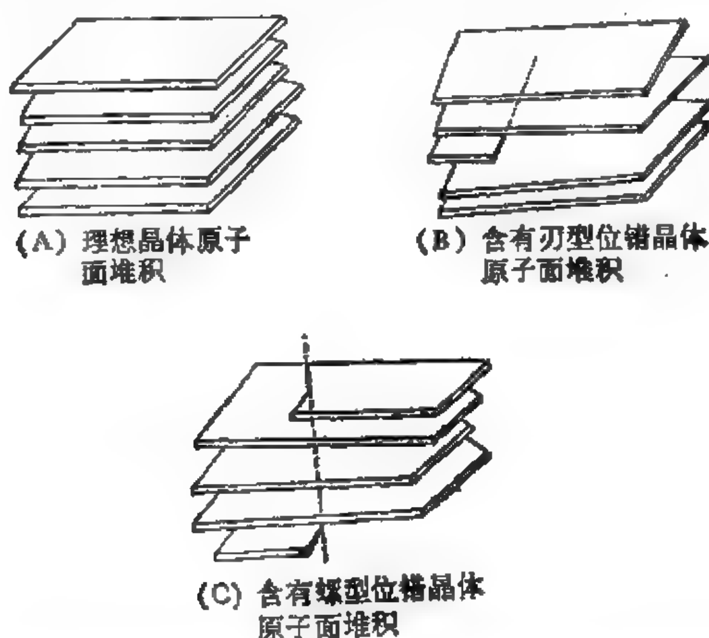


图 8.5 晶体中的理想完整原子面、含有刃型和螺型位错原子面的堆积示意图.

着螺旋轴旋转一周，就增加一个面网间距，于是就在螺旋轴处出现了另一种类型的线缺陷。由于此线缺陷相应于原子螺蜷面的螺旋轴线，所以称它为螺型位错。晶体中的理想完整的原子面、含有刃型或螺型位错的原子面的堆积情况，如图 8.5 所示。以资比较。

刃型位错和螺型位错周围的原子排列情况如图 8.6 所示。

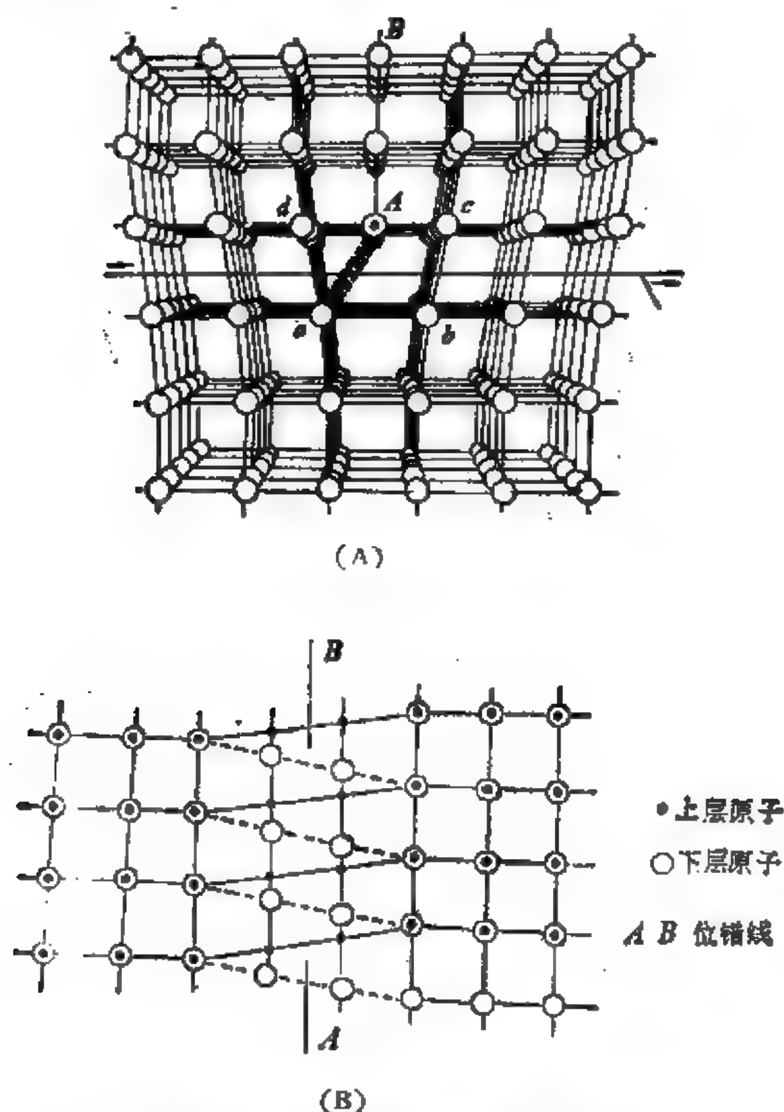


图 8.6　刃型位错和螺型位错周围的原子排列情况.
（A）刃型位错；（B）螺型位错.

刃型位错和螺型位错是晶体中线缺陷的两种基本类型。刃型位错的位错线与它的伯格斯矢量相垂直，而螺型位错的位错线与它的伯格斯矢量则相平行。

关于晶体中位错的形成机制，其理论与实际已得到很好的吻

合．特别是自从高分辨率的电子显微镜问世以来，通过对晶体薄膜的透射观察，已直接看到晶体中的阵点平面和位错的存在．在气相或溶液中生长出的晶体表面，常常可以观察到螺旋式的生长台阶，这是螺型位错存在的宏观显露．晶体生长时，由于螺型位错的存在，其周围的原子螺蜷面在晶体表面上必有一个螺蜷线终止的台阶，原子或分子沿台阶填充上去，而台阶永不会消失，晶体继续生长，故位错对晶体生长的作用是不言而喻的．晶体生长螺蜷面的显露对晶体生长机制与位错理论的发展都起到了很大的促进作用。

近年来，在许多技术晶体的生长过程中，人们又利用位错对生长界面的影响，提出了一些新的设想和作法．例如：在硫酸三甘肽或方解石晶体等的生长过程中，现已人为地引入了大量螺型位错后，可以使原来生长缓慢的惯态面生长速率突然地增大，致使惯态面终于消失，这样就获得了所需要的具有大尺寸晶面的实用晶体．又如：在硅单晶的生长过程中，原来无位错的小晶面生长区域，由于大量位错产生后，使小晶面迅速消失，所以，位错对晶体生长有它可利用的一个方面．

8.2.2 伯格斯矢量

为了进一步阐明晶体中位错与晶格畸变之间的关系，需要引入一个矢量，这个矢量称为伯格斯矢量，简写为 **b**.

设在晶体中取三个基矢 **a**，**b**，**c**，用这三个基矢作成的平行六面体，在 **a**，**b**，**c** 三个方向顺次地堆积便可得到一个完整的晶体．若从晶体中某一阵点出发，以一个基矢为一步，沿着基矢方向逐步延伸，最终回到原来的出发阵点，称这样的闭路为伯格斯回路．

设在伯格斯回路中，在 α 方向走了 n_α 步，在 β 方向走了 n_β 步，在 γ 方向走了 n_γ 步，若伯格斯回路本身没有在中途遇到破坏区域（即在此区域内每个原子与它周围原子之间失掉了正常关系），而且回路所围绕的区域也都是完整区域(即每个原子的周围

环境是相同的),则必然有下列关系:

$$n_\alpha \alpha + n_\beta \beta + n_\gamma \gamma = 0, \tag{8.9}$$

式中 n_α, n_β, n_γ 都是整数.

但若伯格斯回路所围绕的是个位错缺陷区域，则存在下列关系:

$$n_\alpha \alpha + n_\beta \beta + n_\gamma \gamma = \mathbf{b} \tag{8.10}$$

矢量 **b** 称为伯格斯矢量.

矢量 **b** 必须是晶体中某一方向上两原子间的距离或其整倍数. 只要伯格斯回路所包含的位错没有变更，则不论伯格斯回路的大小如何，所得出的伯格斯矢量是不变的. 伯格斯回路可以扩大、缩小、移动,只要不和另一个位错相交截,则由这个伯格斯回路所得出的伯格斯矢量是守恒的. 在位错中心区域，原子间有甚大的畸变,这些畸变反映在它的周围所有原子间的排列状态,即使在距位错中心较远的地方,这些畸变仍然存在,伯格斯回路就是把位错中心周围原子间的畸变叠加起来，其结果可用伯格斯矢量表达出来. 点缺陷就没有上述的这些特性,即它的伯格斯矢量恒为零,这就是伯格斯矢量的物理意义.

在晶体中一个伯格斯回路围绕着缺陷作一闭路，沿伯格斯回路在各方向所走的步数之矢量和不为零，这种晶体缺陷就称为位错. 这个矢量和就称为伯格斯矢量. 环绕刃型和螺型位错的伯格

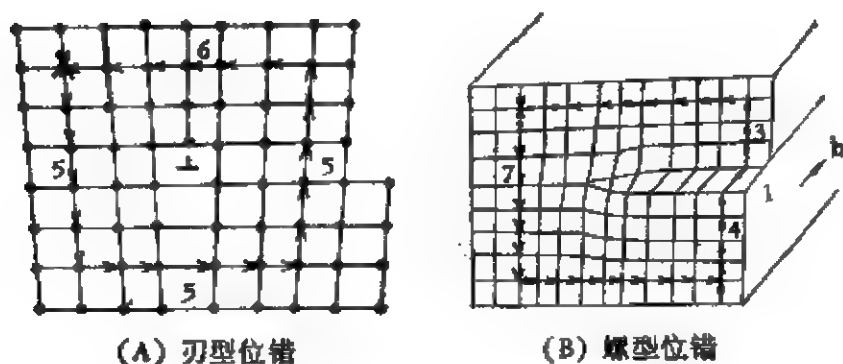


图 8.7 刃型和螺型位错的伯格斯回路.

斯回路，如图 8.7 所示。

显然，位错在晶体中可以形成一个封闭的环，称为位错环，或者可以终止在晶体表面及晶粒间界上，但不能终止在晶体内部。

伯格斯矢量为代表位错环基本性质的一个物理量。一个位错环的伯格斯矢量赋有守恒性，它的守恒性反映在以下几个方面：

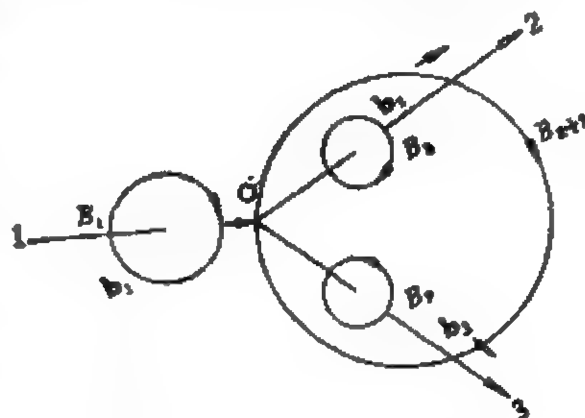


图 8.8 三条位错线相交于一点.

(1) 如果三条位错线相交于一点 (O)，则称这一点为结点，如图 8.8 所示。它们的伯格斯矢量分别为 $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$。若将伯格斯回路 B_1 由 $\mathbf{b}_1$ 沿位错线位移而穿过结点 (O) 到达 B_{2+3} 位置，只要位移时不与其他位错线相交截，这两个回路是守恒的，它们的伯格斯矢量应当相同，即

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3. \tag{8.11}$$

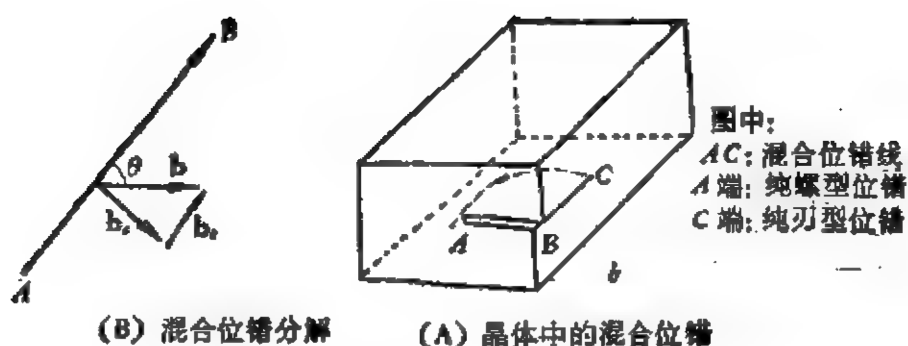
(2) 一个位错环只有一个伯格斯矢量 $\mathbf{b}$。

(3) 几条位错线相交于一点 (O)（结点），则这些位错线的伯格斯矢量之和应为零，即

$$\sum_i \mathbf{b}_i = 0. \tag{8.12}$$

(4) 刃型位错的位错线与其伯格斯矢量互相垂直。螺型位错的位错线与其伯格斯矢量相平行。位错线与伯格斯矢量所成的平面，称为滑移面。

(5) 在混合型位错中（如图8.9所示），既有刃型位错成分又有螺型位错成分。若混合位错的伯格斯矢量为 $\mathbf{b}$，则它可分解成纯刃型和纯螺型位错的伯格斯矢量 ($\mathbf{b}_e$, $\mathbf{b}_s$)，如图 8.9(B) 所示。AB 为混合型位错，其方向为由 A 到 B，θ 为混合型位错AB 与其伯格斯矢量 $\mathbf{b}$ 两者之间的夹角。晶体中的混合位错如图 8.9(A) 所示。



(B) 混合位错分解　　(A) 晶体中的混合位错

图 8.9　混合型位错.

$$
\begin{aligned}
\mathbf{b}_e &= \mathbf{b}\sin\theta, \\
\mathbf{b}_s &= \mathbf{b}\cos\theta.
\end{aligned}
\tag{8.13}
$$

8.2.3　位错的起源

晶体中的位错缺陷，究竟是如何引入到晶体中的，即所谓位错起源问题，直到目前尚无十分完善的理论.

一般认为，晶体中产生位错的原因是多方面的，例如有下述几个方面的原因:

(1) 由籽晶引入的位错. 籽晶中的位错一般是要延伸到晶体中，例如: 当采用提拉法生长晶体时，籽晶中的位错露出于固-液界面时，这些位错即使没有空位的凝聚，通常多以层状延伸到新生长出的固相中，位错线的延伸方向与固-液界面形状有关，一般是垂直于固-液界面. 为了减少晶体中的位错密度，在晶体生长初期进行缩颈，其目的就是为了减少位错的延伸.

(2) 由于热应力而引起位错增殖. 晶体从熔体中生长时，由于晶体表面的热量辐射损失或因坩埚壁的热传导损失，在晶体内部会出现等温面的弯曲，其结果会导致垂直生长轴截面上温度分布的不均匀，因此在晶体生长中产生热应力. 热应力的产生使晶体内部诱发出范性形变，引起位错的增殖. 在使用坩埚作容器时，还由于坩埚和样品的热膨胀系数的差异，也会产生应力，这也是促使位错增殖的一个因素. 另外，在晶体生长过程中的温度波动，会造成晶体生长条纹缺陷，这些生长条纹的边界存在着一定的应力，

这也是引起位错的增殖的一个重要原因.

(3) 晶体中的杂质出现不均匀的偏析时，局部晶胞常数将会发生变化，由于晶胞常数变化的差异而产生的应力也是形成位错增殖的一个因素.

(4) 晶体生长后,在冷却过程中,由于局部热应力集中，往往也产生位错.

(5) 晶体机械加工时,晶体局部受机械应力的作用,这也会引入位错的.

(6) 晶体中的面缺陷和体缺陷等都会造成应力集中而引入位错的.

§8.3 晶体中的面缺陷

晶体中的面缺陷,按照面缺陷两侧晶体间的几何关系,可分为三类,即平移界面、孪晶界面和位错界面等三类.

8.3.1 平移界面

界面的两侧移动是沿着某一点阵面平移，而界面一侧的结构和另一侧界面的结构为非点阵平移界面,如图 8.10 所示.

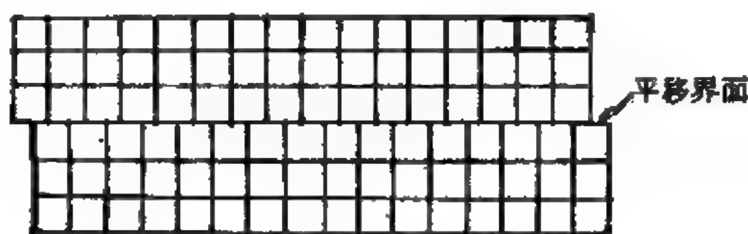


图 8.10 平移界面示意图.

原子的堆垛层错是平移界面. 从形式上来看，任何一个晶体结构都可以认为是一层层原子按一定方式堆积而成的，密集面内原子间的键合较强,相邻密集面间原子的键合一般较弱,因而人们经常习惯于把晶体看作是由原子密集面一层层堆积而成的. 在简

单立方晶体结构中，密集面是{100}面，在面心立方晶体结构中是{111}面，在体心立方晶体结构中是{110}面，但在密集六方晶体结构中则是{0001}面.

面心立方与密集六方是两种最紧密的堆积结构，这两种结构，不仅密集面内原子排列是密集的，而且密集面的堆积方式也是密集的.根据本书第四章所述，面心立方结构正常的堆积顺序为

$$ABC\ ABC\ ABC\cdots,$$

而密集六方结构的正常堆积顺序为 $AB\ AB\ AB\cdots$. 如果沿用夫兰克符号顺序堆积，即 AB, BC, CA 均用△表示，而其逆顺序堆积，即 BA, CB, AC 均用▽表示. 这样，面心立方和密集六方结构的正常堆积可分别表示为···△△ △△ △△···和

$$\cdots\triangle\triangledown\triangle\ \triangledown\triangle\ \triangle\triangledown\cdots,$$

这种表示方式简单明了，堆积方式与结构的关系也十分清晰，而且不需要考虑原子层的参考原点，只需要考虑堆积方向就可以了.

所谓堆垛层错，就是指对正常堆积顺序的差错，以面心立方结构为例，当其中任何一层堆积变为▽时，就产生一片层错. 层错分为两种基本类型.当在堆积正常层序中抽去一层时，称为抽出型层错. 当在堆积的正常层序中多加一层，则称为插入型层错. 正常堆积、抽出型层错与插入型层错如图 8.11 所示. 以资对比.

显然地，在一片层晶体的层错处，当面心立方结构转变为六方

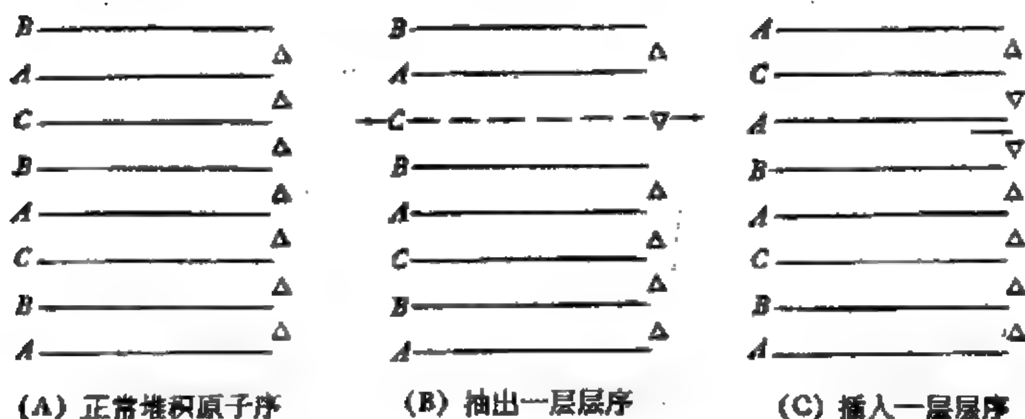


图 8.11 面心立方晶体结构的堆积示意图.

最紧密堆积结构时，这种结构的变化并不改变原子的配位数及其面间距，而只改变了原子次近邻关系，因而晶格几乎是不产生畸变的.

8.3.2 孪晶界面

孪晶界面两侧的结构，对于某一特征的公共点阵平面来说，互成反映对称关系，或是绕某一特定的公共点列（晶轴）相对旋转，以表征孪晶关系的位移不是单一的位移矢量，而是一个位移场.位移矢量随其距孪晶界面的距离而发生线性地变化，如图 8.12 所示.

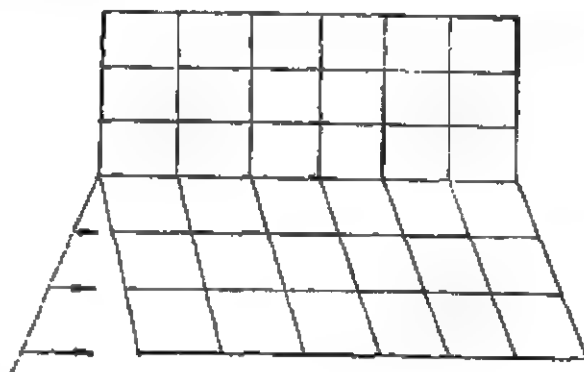
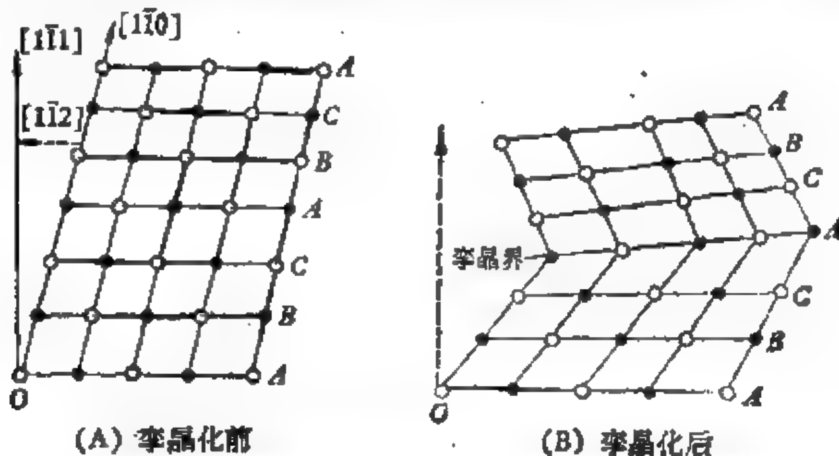


图 8.12 孪晶界面.

现以面心立方晶体为例来说明孪晶界面的特征. 在面心立方晶体中，{111} 面的正常堆积顺序为…△△△△△···，如图 8.13(A) 所示. 若堆积顺序从某一层起颠倒过来进行堆积(如图 8.13(B) 所示)，则其堆积顺序为…△△△▽▽▽···，这就构成了以 {111} 面为孪晶界面的孪晶，这种孪晶相当于连续许多层的堆垛层错，在孪晶界面上，所有原子的第一近邻关系(配位数及其距离)均未改变，只是第二近邻关系改



(A) 孪晶化前　　(B) 孪晶化后

图 8.13 面心立方晶体孪晶化前后，{111} 面原子组态示意图.

变了，因而，以便具有较低的界面能．

除了一般的孪晶界面以外，磁畴界和电畴界在许多方面也是与孪晶界面相类似的．

铁电晶体内各部分自发极化方向是不同的，自发极化方向相同的区域，称为铁电畴，而铁电畴间的界面，称为电畴界。例如：钛酸钡（$BaTiO_3$）晶体的铁电畴有两种基本类型，一种是反平行铁电畴；另一种是极化方向成 90° 的铁电畴，它们分别如图 8.14(A)，(B) 所示．此两种铁电畴都是孪晶，只不过孪晶轴不同而已，前者为 [100] 方向，后者为 [110]，因而孪晶界面的取向不同，铁电畴结构也就不相同．

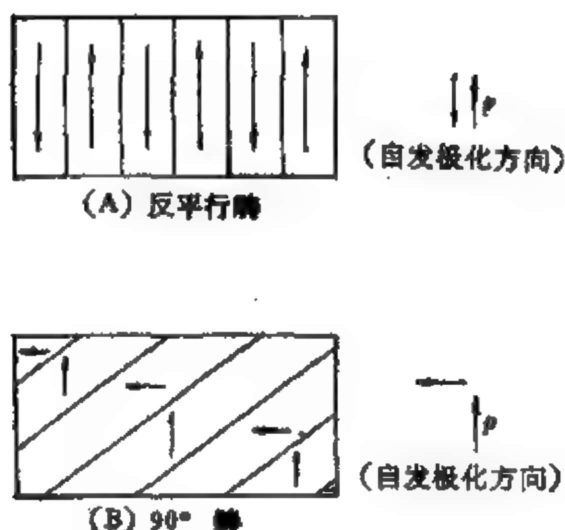


图 8.14 $BaTiO_3$ 晶体的两种基本类型的铁电畴示意图．

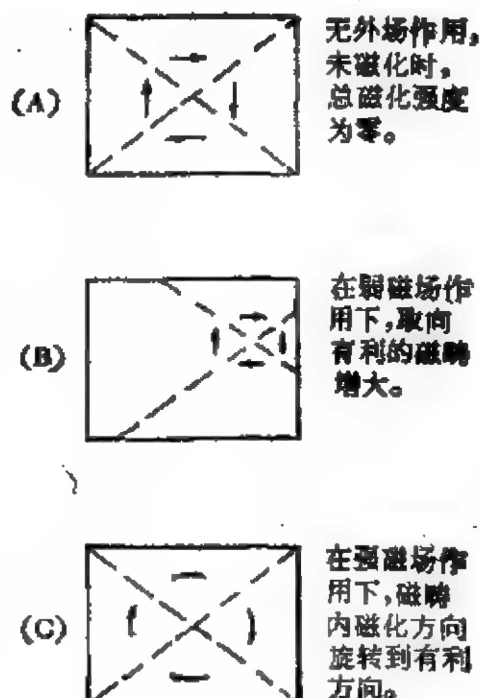


图 8.15 铁磁晶体的磁畴变化情况示意图．

与铁电体相类似，铁磁晶体在居里点以下时，也将具有许多自发磁化方向不同的铁磁畴组成，当无外场作用时，总磁化强度为零．在弱磁场作用下，磁化强度的改变主要通过磁畴界的运动来实现，取向有利的磁畴体积增大，而取向不利的磁畴体积减小或消

失。在强磁场作用下，通常是由磁畴内磁化方向的直接旋转到有利方向，以实现磁化强度的改变。铁磁晶体的磁畴变化情况，如图 8.15 所示。

磁畴界的厚度约为几百埃（Å），而电畴界的厚度较薄，仅约为几个埃（Å）。

8.3.3 亚晶界和相界

亚晶界和相界均属于面缺陷。

(1) *亚晶界* 在单晶体中，常常存在着一些取向差很小的晶粒，单晶与多晶的区别在于多晶体中颗粒之间的取向差一般是很大的。我们称取向差很小的晶粒间的界面为亚晶界，它是由一系列位错所构成的，这是较普遍地存在于单晶体中的一种重要的面缺陷。简单的亚晶界是对称倾侧亚晶界，它是由一系列等间距排列的同号刃型位错所构成，这个取向差可以用几个倒写的 T 字表示，如图 8.16 所示。

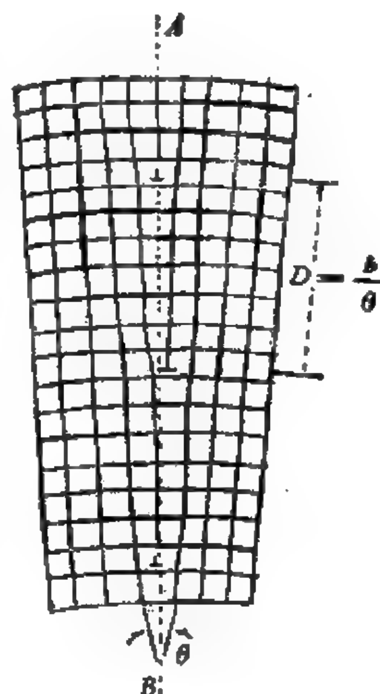


图 8.16 对称倾侧亚晶界 AB 的二维图象示意图。

这一类亚晶界的几何特征是，相邻两晶粒对于亚晶界作对称的旋转，旋转轴在亚晶界面上，并与位错线平行，旋转角为 θ，位错间距 D 及位错的伯格斯矢量 $\mathbf{b}$ 的数值 b，三者之间的关系，应满足下式：

$$D=\frac{b}{2\sin\theta/2}。\qquad (8.14)$$

当 θ 角很小时，式 (8.14) 可简化为

$$D\doteq\frac{b}{\theta}。\qquad (8.15)$$

与此类亚晶界相类似的是非对称倾侧晶界，它是由相互平行、

但伯格斯矢量不同的两类或三类刃型位错组成的亚晶界。一般简单的倾侧晶界不包含螺型位错，但在某些晶体结构中，如体心立方结构当转轴为[001]时，必须包含符号交替变化的螺型位错，当然，这一组螺型位错的平均效果仍为零。扭转亚晶界常常包含两交叉的螺型位错阵列。

（2）*相界* 具有不同结构的两相的界面称为相界，虽然这也不属于单晶体的范畴，但在晶体生长及其以后的处理过程中，常伴随着相变的发生，经常会出现不同相共存的现象，如在外延生长晶体时，衬底晶体与外延晶体就是不同的两种相，而存在着相界。

相界可分为两类，一类是非共格相界，不同的晶相间不保持一定的位相关系，因而类似于大角度晶界，造成严重的结构间错配。另一类为共格或准共格相界，界面两侧的晶相间保持一定的位相关系，沿界面具有完全相同或近似的原子排列。共格相界只出现在少数特定情况下，例如面心立方相与六方最紧密堆积相间的相界，其相界能特别低。更常见的则是准共格相界，外延生长的外延界面就是属于这一类相界。相界处的错配主要来源于两晶相晶胞常数及其夹角之间的微小差异。相界处的位错模型如图 8.17 所示。

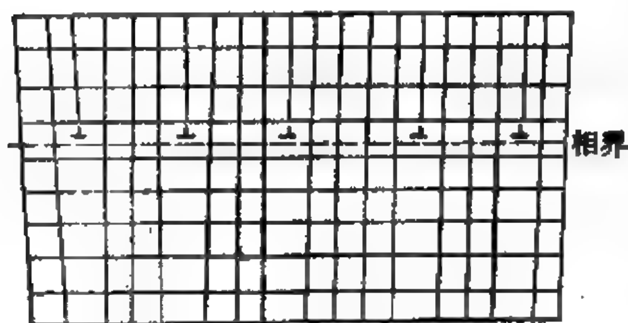


图 8.17 共格相界处的位错模型。

相界与亚晶界虽然同样是由位错阵列所组成的，但它们的性质却是不同的。亚晶界的位错阵列是长程应力场完全消弛了的组态，而相界的位错阵列的长程应力场并不完全消弛，而是趋于一定值，此值正好补偿共格所要求的弹性畸变。

实验观测证实了外延生长晶体中错配位错的存在。例如，在电子显微镜下观测到了 PbSe 在 PbS 衬底上外延生长时相界的位错阵列，但也存在着例外的情况，例如，钆镓石榴石（GGG）为衬底生长磁性外延单晶时，由于位错的形成能高，外延生长的错配主要

是由弹性畸变来协调，所以不产生错配位错。

§8.4 人工晶体中常遇到的一些宏观和亚微观缺陷

不论是从气相、溶液或是从熔体，熔盐等中生长出的人工晶体，往往都存在着一些宏观和亚微观缺陷，这些缺陷严重地影响到晶体的各种物理性能。

下面扼要介绍一下人工晶体中常见的几种宏观和亚微观缺陷。

8.4.1 包裹体

包裹体属于体缺陷，它是一种宏观缺陷。在晶体中，包裹体与晶体有着相界的关系，按其存在的形式，通常可分为气体包裹体、液体包裹体和固体包裹体。气、液包裹体属于光学均质包裹体，多呈球体和椭球体，这些包裹体由于光折射的原因，在显微镜下观察，包裹体中央亮而边缘暗，在强光暗场下观察，光散射明显。固体包裹体多为胶凝体或微晶体。胶凝体在显微镜下呈无规则堆积的光学均质体，强光暗视场下观察时无明显光散射现象，而微晶体包裹体的光散射较强。当包裹体体积小到一定程度时，称为散射颗粒。散射颗粒在人工晶体中是比较常见的，特别是在熔体法生长的晶体中更为明显，例如，铌酸锂、氧化碲、掺钕钇铝石榴石和云母等晶体，都经常发现有散射颗粒的存在。固态微晶包裹体多呈柱状、针状以及一些不规则的形状。 包裹体在晶体生长时共生于晶体中，其形态与分布多与晶体生长过程中的环境相有关，如气氛、温度波动以及坩埚材料被熔蚀等因素而造成的。

8.4.2 胞状组织

采用熔体法生长晶体时，由于组分变化而产生的过冷现象称为组分过冷。在出现组分过冷后，晶体生长的平坦界面的稳定性遭到破坏，从而转变为胞状界面。胞状界面是由网状的沟漕分割

开来的胞，沟槽中的杂质浓度较大，而胞状体突出的顶部部分，杂质浓度则较低。这种在晶体中由浓集杂质所划分出来的亚组织也称为胞状组织，它的显微形态很象蜂窝，故又称为蜂窝状组织。胞状界面的显露是产生胞状组织的开始，胞状组织的形成是胞状界面在晶体中留下的轨迹。当晶体生长条件发生周期性或间歇式的变化时，这就造成了间歇性的组分过冷，于是就会相应地在晶体中出现间歇性的胞状组织。在具有胞状组织的晶体中，显然杂质偏聚十分严重，这就明显地降低了晶体的质量。如欲生长出高质量的晶体，则必须改进工艺条件，严格控制组分过冷，因为这些措施对提高晶体质量是十分重要的。

8.4.3 晶体的生长条纹

生长条纹是晶体中经常见到的一种宏观缺陷，它的存在，严重地破坏了晶体的均匀性。生长条纹形成的主要原因是由于温度起伏或生长速率起伏而引起溶质浓度的起伏所造成的。若溶质浓度交替地呈薄层状而出现在晶体中，这种缺陷称为生长条纹或称为生长层。生长条纹的形状和固液界面的形状是互相吻合的。从熔体中提拉晶体时，如果固液界面是凸形的，那么，沿提拉方向剖析生长条纹则呈弯曲形状，但在垂直于提拉方向的截面(横截面)内则表现为年轮状(同心圆)如图 8.18 所示。如果固液界面为凹形，

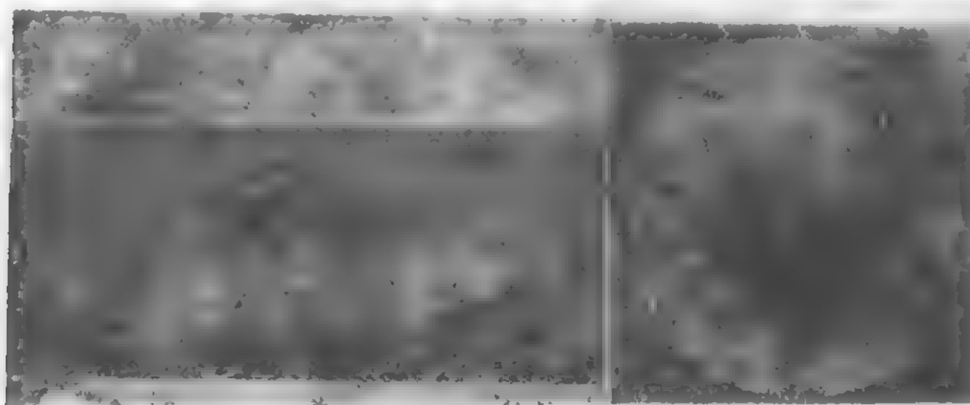


图 8.18 沿[100]提拉锗单晶的纵截面与横截面上的生长条纹.

则在纵截面内仍为弯曲条纹，但其弯曲方向相反，在横截面内仍为

年轮状．若固液界面是平面，则纵截面内的生长条纹是直的，而横截面内见不到生长条纹．由此可见，生长条纹的形态特征记录了晶体生长过程中温度和溶质浓度的变化情况．例如，当固液界面为凸形或凹形时，由于生长速率的变化，在晶体的轴向和径向都会引起溶质浓度的起伏，它将进一步促使生长速率的改变，两者相辅相成；平的固液界面，可以避免溶质浓度的径向起伏，这对生长优质单晶是有益的．

8.4.4 开裂

开裂是人工晶体中常见的一种宏观缺陷．按其形成，可分为原生和次生两种开裂．原生开裂是在晶体生长过程中形成的，且往往有一定方位，常与某组晶面或晶轴相平行．这种开裂与晶体结构缺陷有关，开裂面一般是沿着一组比较发育的晶面．譬如，人工水晶沿 $c(0001)$ 面的开裂，和铌酸锂晶体沿 C 轴和 {0,12}，{11,3} 面方向的开裂，这种开裂主要是由于溶质供不应求或溶质的局部浓集造成的，或者是籽晶缺陷的延伸等原因引起的．次生开裂主要是由于杂质的凝聚或者是晶体在降温过程中由于局部应力集中而造成的，这类开裂往往是不规则的．晶体中的开裂严重地破坏了晶体的完整性，而且它又会促使位错、包裹体和多晶等缺陷的形成，故应力求避免晶体开裂的发生．

8.4.5 晶体的楔化

磷酸二氢钾（KDP）型水溶性晶体在生长过程中，随着［001］方向的增长，柱面向内弯曲，正方横截面减少的现象，称之为楔化．在碘酸锂（Li）晶体的生长过程中，随着［0001］方向的增长，六方横截面逐渐收缩，即在出现柱面向内弯曲或倾斜的过程中，亦产生楔化．

根据实验观察，引起晶体楔化的因素有溶液中的杂质、晶体缺陷和生长温度等．同时，溶液的 pH 值大小也有一定影响，一般来看，pH 值越小，晶体越易楔化． KDP 晶体楔化外形如图 8.19 所

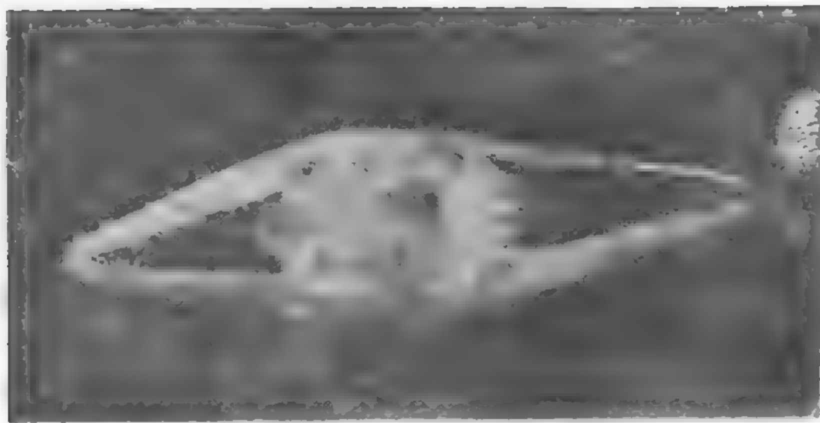


图 8.19 磷酸二氢钾(KDP)晶体的楔化外形.

示.

晶体楔化表面是逐渐弯曲的,但不是平整光滑的,在楔化面上存在着一些条纹,若将其划分为许多大小不等的小区域时,则呈台阶状. 在人工生长单晶时,为了提高晶体的利用率及其完整性,要设法避免晶体楔化现象的发生.

8.4.6 生长扇形界缺陷

晶体生长是以晶核为中心、逐渐沿着晶核的顶、棱和面不断地向外推移. 晶顶推移的轨迹为一直线或曲线. 晶棱向外推移的轨迹将为一平面或曲面. 晶面向外推移的轨迹则为一个锥体, 称为生长锥. 每一个晶体都可看作是沿着各族晶面不同的生长锥构成的,每一个生长锥的生长速率及其物理化学性质是各不相同的,不同的生长锥的生长速率是不等的,因此,各族晶面生长锥之间的结构容易失配,从而造成生长锥界面, 即生长扇形界, 有利于杂质的富集, 这就不可避免地形成生长扇形界缺陷, 它严重的影响到晶体的均匀性. 在人工生长晶体时,为了提高晶体生长的均匀性,故常采用定向生长晶体.

晶体完整性的观测与研究, 对其生长与利用均十分重要. 晶体中缺陷的多少是晶体质量优劣的重要标志, 而且通过对其缺陷的观察和分析,可以获得晶体生长过程中的某些重要信息,这对研究晶体生长机制是十分有益的. 随着现代科学技术的迅速发展,

各种晶体器件对晶体质量的要求越来越高，而且推动了对晶体缺陷研究的发展，同时对应用新技术和测试手段也不断地提出新的要求。目前，通常所采用的观测晶体缺陷的方法有光学显微镜法、X射线形貌术、激光光谱、电子探针、离子探针、电子显微技术等方法。晶体缺陷观测技术的进一步提高，将推动着人工晶体的发展，并对进一步了解晶体缺陷机制和晶体生长之间的关系是有一定帮助的。为生长完整优质晶体，改进生长技术也是十分有益的。晶体中的缺陷是其在生长过程中遗留的信息，缺陷的研究也是进一步了解晶体生长机制的重要途径之一。

参 考 文 献

[1] 钱临照、杨顺华，晶体缺陷和金属强度(上册)，科学出版社 (1962).
[2] 冯端、王业宁、丘第荣，金属物理(上、下册)，科学出版社 (1964).
[3] 苏勉曾编，固体化学导论(讲义)，北京大学 (1982).
[4] 南京大学物理系晶体物理教研室编，晶体结构与缺陷(讲义) (1976).
[5] J. 弗里埃德尔著，王煜译，位错，科学出版社 (1984).
[6] 哈宽富编著，金属力学性质的微观理论，科学出版社 (1983).
[7] 闵乃本著，晶体生长的物理基础，上海科技出版社 (1982).
[8] 古山昌三，无机固体化学，三共出版株式会社 (1981).
[9] 仲维卓等著，人工水晶，科学出版社 (1983).
[10] Read W. t., Dislocation in Crystals, McGraw-Hill, New York (1953).
[11] F. A. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company Amsterdam (1964).
[12] A. Kelly and G. W. Groves, Crystallography and Crystal Defects, Longman Group Limited, London (1970).
[13] L. A. Girafalco, Atomic Migration in Crystals, Blaisdell, New York (1964).
[14] Hirth J. P. and Lothe J., Theory of Dislocations, McGraw-Hill, New York (1968).
[15] Loretto M. H. and Smallman R. E., Defect Analysis in Electron Microscopy, Chapmum-Hall, London (1975).
[16] Ueda R. and Mullin J. B., Crystal Growth and Characterization, North-Holland-Amsterdam (1975).
[17] Brian R. Pamplin, Crystal Growth, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, New York (1980).
[18] A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations, Butterworths (1953).

第九章　晶体生长

要生长出一种新型晶体，往往需要具有相平衡与相图的知识，这样才有可能设计出科学的晶体生长装置和选择合理的实验方案． 晶体生长虽然是一个相变过程，但利用热力学中的相平衡和相图的知识就可以对晶体生长的亚稳定区范围作出初步估计．晶体生长过程大致可分为两个主要阶段，首先是晶核的形成，然后是围绕着晶核的成长．晶体生长是一个非平衡态的过程，这样势必涉及到体系中的热量、质量和动量输运以及生长界面结构、形态和稳定性等问题．

晶体生长是一种技艺，也是一门正在迅速发展中的学科，近几十年来，由于单晶体是研制电子、激光、红外和半导体等固体器件的重要材料，促使人们利用各种生长方法，生长出自然界中奇缺的或根本没有的新技术所急需的新晶体，有的晶体在工业生产上已初具规模．

§9.1　相平衡与相图

9.1.1　相平衡

在一个物质体系中，一般地我们把具有同样成分、结构与性能的均匀体称为一个相，一个相可以是固体、液体和气体．在一个物质体系中，可以存在一个、两个或多个相．若在物质体系中存在两个相，则此两相的成分、结构和性能是不同的．两个相的分界面，称为相界面，在相界面上两相间的成分、结构与性能要发生突变．

任何一个物质体系总是由不同的元素或化合物构成的．每一种元素或化合物是一种类型的分子时，称为一种组分．在物质体系内可以独立地变化，而且决定着各相成分的组分，称为组元．在没

有组分间关系的限制条件时，体系的组元数就等于它的组分数．若体系内有化学反应或存在其他的组分间关系的限制条件时，则体系的组元数就不等于它的组分数，而是等于组分数减去组分间关系的限制条件数．若在一个物质体系中只存在一种组元，我们便称此体系为单元体系，单元体系在特定的温度、压强下，可以存在一个相、两个相或三个相共存的状态，存在两个或三个相共存状态的单元体系称为单元复相体系．若在一个物质体系中，包含两种以上的组元，则称该体系为多元体系，诸如二元、三元和四元等体系．

在多元体系中，到底含有多少个相以及这些相是属于哪些类型的相，这不仅取决于该体系的温度和压强，而且还与该体系的物质成分有关．所谓成分是指体系中组分间的相对数量关系．

在单元复相体系中，两相平衡的条件是：两相的克分子吉布斯（Gibbs）自由能或化学势必须相等．吉布斯自由能为热力学函数之一．

在多元复相系中，多相平衡的条件是：在恒温、恒压条件下，体系中的任一组元在所有相中的化学势必须相等．如果某组元在某相中的化学势较高，则该组元将从该相中向着化学势较低的各相中输运，直到该组元在所有各相中的化学势完全相等为止．

在多元复相体系中，若有 C 个组元，相平衡后，存在 P 个相时，则该体系的独立变量数可表示为

$$F = C - P + 2. \tag{9.1}$$

式(9.1)即为吉布斯相律．在该式中，F 称为物质体系的自由度，即可任意改变而不破坏相平衡变量的个数，但它不能为负数．

9.1.2 相图

在一个物质体系中，可同时存在若干个相．根据实验测定的结果，相平衡的关系可归纳成各种图型，这种图型称为相图．下面我们仅扼要地阐明常见的几种类型的二元体系的二维相图，在二维相图中，压强是不变的．

(1) 固溶体相图　当两种组元在熔融的液态中是完全互溶，而且在晶态中也是无限互溶，这样便形成了组成可变的连续固溶体，能完全互溶的两种物质固溶体的相图如图 9.1 所示．生长激光红宝石晶体的 Al_2O_3-Cr_2O_3 体系的相图属于这一类型的．

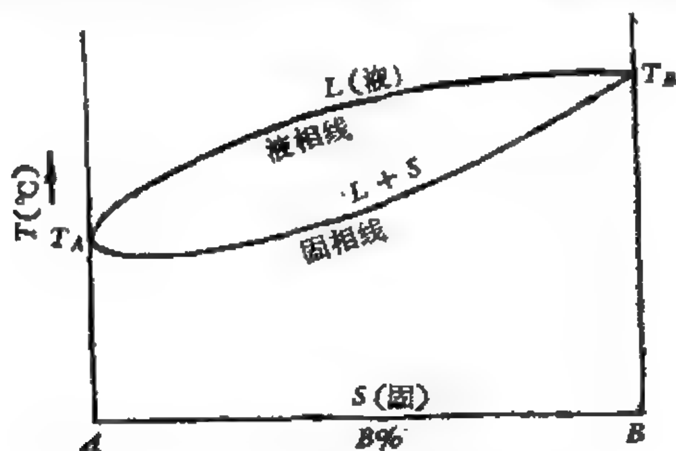


图 9.1　连续固溶体的二维相图．

(2) 二元共晶体系相图　具有共晶点的二元体系称为共晶体系．在这种体系中，共晶点即三相点，共晶点的温度低于 A 和 B 纯组元凝固点．这种体系的液相完全互溶，而固相则完全不互溶，因而凝固后，将分解为 A 组元和 B 组元．另一方面，这种体系还表现出在液相中完全互溶，但在固相却是有限的互溶，因而凝固后，将形成 B 在 A 中的固溶体 α 和 A 在 B 中的固溶体 β，其典型相图分

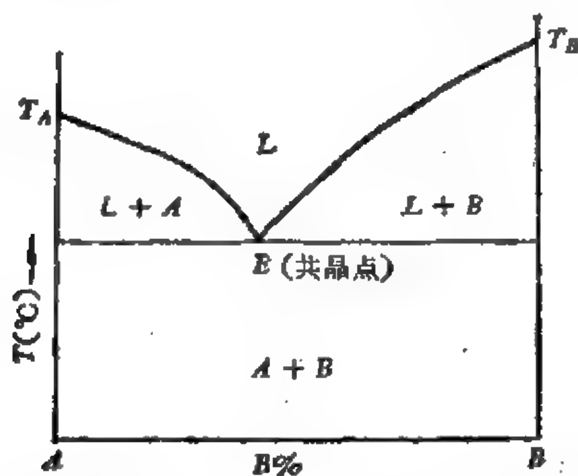


图 9.2　液相完全互溶、固相完全不互溶二元共晶体系．

别如图 9.2 和图 9.3 所示。

生长红外材料(InSb-NiSb)二相晶体，其共晶体系相图如图 9.2 所示。生长蓝宝石晶体的 Al_2O_3-Ti_2O_3 体系相图如图 9.3 所示。

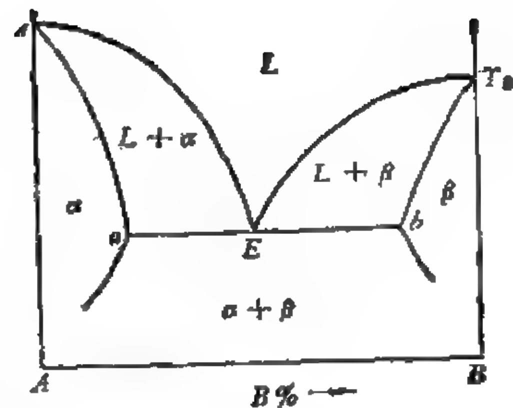
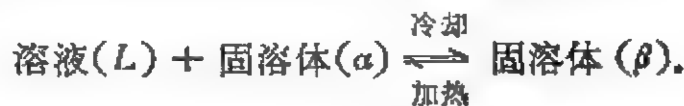


图 9.3 液相完全互溶、固相有限互溶的二元共晶体系.

(3) 二元包晶体系相图 若 A 和 B 两种组元在高温相完全互溶，在低温相部分互溶，而三相点的温度介于 A 与 B 两种纯组元的凝固点之间，此三相点称为包晶点. 在包晶点存在着如下的包晶反应:



$$\text{溶液}(L) + \text{固溶体}(\alpha) \underset{\text{加热}}{\overset{\text{冷却}}{\rightleftharpoons}} \text{固溶体}(\beta).$$

具有包晶反应的二维相图如图 9.4 所示. 这种类型体系中的两种

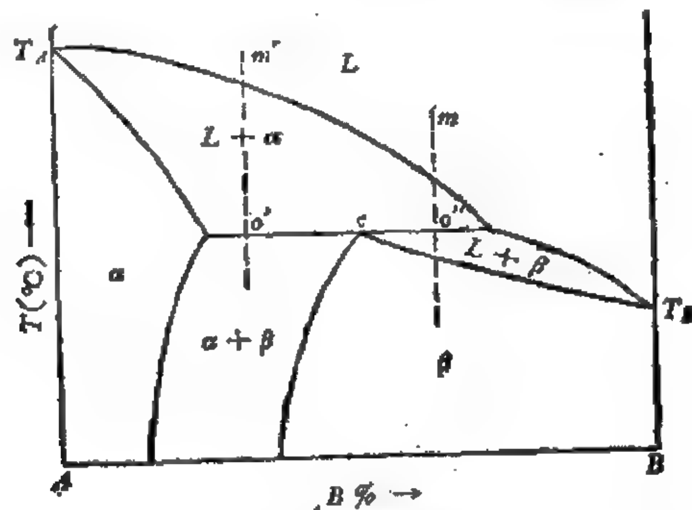


图 9.4 包晶体系的相图.

固溶体 α 和 β 是没有共晶点的. K_2O-Nb_2O_5，Li_2O-Nb_2O_5 等体系均属于包晶体系.

(4) 具有同成分熔化化合物的二元体系 具有这种二元体系的相图如图 9.5 所示。

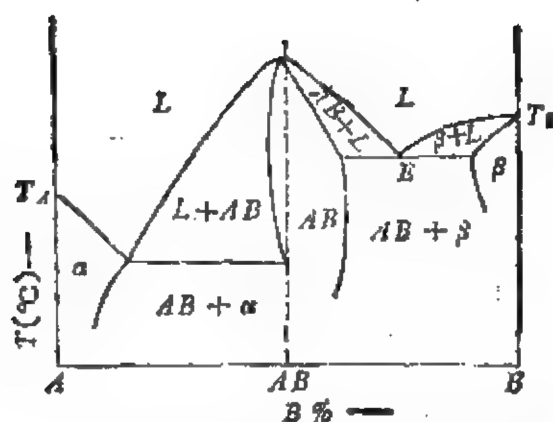


图 9.5 同成分熔化化合物二元体系的相图.

在这种类型的体系中，固液同成分的熔体往往可能偏离了整比的 AB 化合物，Li_2O-Nb_2O_5 体系不仅属于包晶体系，同时也属于固液同成分的熔点偏离了的整比 AB 化合物这种类型相图，利用此种相图来生长铌酸锂单晶体，其固液同成分的熔点，就偏离了它的理想分子式。

(5) 具有固液异成分熔化化合物二元体系 属于这种类型的二元体系相图如图 9.6 所示。

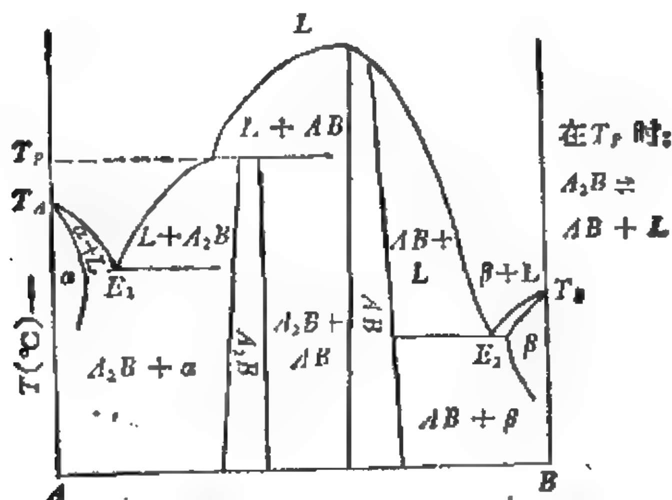


图 9.6 具有固液异成分熔化化合物二元体系相图.

单从以上几种类型的相图来看，晶体从熔体中生长时，就需要

用到相图方面的许多知识来指导实践，因此，晶体生长与相图的关系是十分密切的。

§9.2 相变的驱动力

根据热力学的法则，所有的相变均使物质体系的吉布斯自由能（G）随之降低。现在，我们分成以下几种情况来进行讨论。

9.2.1 汽体-晶体体系

在汽体-晶体两相平衡体系中，两相平衡温度为 T_0，其相应的饱和蒸气压为 P_0。若在相同温度 T_0 下，当汽相的蒸气压 P_1 大于 P_0 时，此时蒸汽便处于亚稳态，蒸气有凝固的趋势，P_1 为过饱和蒸气的蒸气压。

根据热力学法则，吉布斯自由能（G）的微分表达式可表示为

$$dG = -SdT + VdP, \tag{9.2}$$

式中 S 为体系的熵，V 为体系的体积。

若将蒸气在 T_0 不变的条件下，从 P_1 转变为 P_0，即蒸气从亚稳相转变到稳定相时，其体系的吉布斯自由能（G）便随之降低

$$\Delta G = \int_{P_0}^{P_1} VdP. \tag{9.3}$$

假设蒸气为理想气体，$V = \frac{RT_0}{P}$，并代入式（9.3），则得到

$$\Delta G = \int_{P_0}^{P_1} RT_0 \frac{dP}{P} = RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0}, \tag{9.4}$$

式中 R 为气体常数。

式（9.4）表示一克分子的蒸气在温度（T_0）下转变成一克分子晶体时，其体系的吉布斯自由能（G）的降低数量。

在一克分子晶体中有 N（阿伏伽德罗常数）个原子，若单个原子由蒸气态转变为晶态时，所引起体系的吉布斯自由能（G）的降低以 Δg_V 表示时，则有

$$\Delta G = N\Delta g_V, \tag{9.5}$$

$$\Delta g_V = \frac{R}{N} T_0 \ln \alpha \doteq k T_0 \sigma, \tag{9.6}$$

式中 $k = \frac{R}{N}$ 称为玻耳兹曼常数，$\alpha = \frac{P_1}{P_0}$ 称为体系蒸气压的饱和比，$\sigma = \alpha - 1$ 称为体系蒸气的过饱和度。一般常称 Δg_V 为从单个蒸气原子转变成单个晶体原子的相变驱动力。

9.2.2 溶液-晶体体系

在溶液和晶体两相平衡体系中，溶液的饱和浓度为 c_0。在同温等压条件下，当溶液的浓度 c_1 大于 c_0 时，则 c_1 为过饱和溶液的浓度，此时溶液处于亚稳态。当晶体处在亚稳态的溶液中时，则晶体就生长。

根据热力学原理，理想溶液溶质 i 的化学势为

$$\mu_i^l = \mu_i^0(P, T) + RT \ln c, \tag{9.7}$$

式中 μ_i^0 为纯溶质 i 的化学势，c 为溶液的溶质浓度。

在过饱和溶液体系中，其浓度为 c_1，当体系的压力为 P_0，温度为 T_0 时，溶质 i 的化学势为

$$\mu_i^l = \mu_i^0(P_0 T_0) + RT_0 \ln c_1. \tag{9.8}$$

多元体系相平衡条件是：溶质 i 在晶体和溶液中的化学势必须相等，即

$$\mu_i^c = \mu_i^l.$$

当溶液-晶体两相平衡时，由式(9.7)可得

$$\mu_i^c = \mu_i^l(c_0) = \mu_i^0(P_0 T_0) + RT_0 \ln c_0, \tag{9.9}$$

式中 T_0，P_0，c_0 分别为溶液-晶体两相平衡时的温度、压强和溶液的饱和浓度。

综合(9.8)，(9.9)两式，由浓度为 c_1 的过饱和溶液中生长一克分子的晶体时，其体系的吉布斯自由能（G）的降低为

$$\Delta G = RT_0 \ln \frac{c_1}{c_0}. \tag{9.10}$$

类似于式(9.6)，同样可求得

$$\Delta g_V = kT_0\ln\frac{c_1}{c_0} = kT_0\ln\alpha = kT_0\sigma. \qquad (9.11)$$

式(9.6)和式(9.11)的形式是完全一致的.

9.2.3 熔体-晶体体系

结晶物质在熔点温度 T_m 时，熔体与晶体两相呈热力学平衡状态. 当两相间无相变驱动力时，则晶体处于既不生长也不熔化的状态. 在熔体发生向晶体的相转变过程中，熔体必须具有一定的过冷度 $\Delta T = T_m - T$，T 为熔体的实际温度，这时熔体处于亚稳状态，晶体与熔体中的克分子自由能不等，即存在着相变的驱动力.

当熔体与晶体两相处于平衡态时，熔体的和晶体的克分子吉布斯自由能 (G) 相等，即

$$G_l(T_m) = G_c(T_m). \qquad (9.12)$$

根据吉布斯自由能的定义

$$G = H - TS, \qquad (9.13)$$

式中 $H = U + PV$，称为体系的焓，U 为体系的内能. S 为体系的熵. 这样，式(9.12)可改写为

$$H_l(T_m) - T_mS_l(T_m) = H_c(T_m) - T_mS_c(T_m), \qquad (9.12')$$

或者为

$$H_c(T_m) - H_l(T_m) = T_m[S_c(T_m) - S_l(T_m)]. \qquad (9.12'')$$

令 $\Delta H(T_m)$，$\Delta S(T_m)$ 分别代表温度为 T_m 时晶体与熔体两相中克分子焓和克分子熵的差值，于是式(9.12″)可改为

$$\Delta H(T_m) = T_m\Delta S(T_m). \qquad (9.13')$$

克分子相变潜热 L_{cl} 等于两相克分子熵的差值乘以相变发生时的温度，同时考虑到晶体在生长过程中释放出的相变潜热等于体系中焓的减少，故有

$$L_{cl} = \Delta H(T_m). \qquad (9.14)$$

当结晶物质处在熔点 (T_m) 时，熔体与晶体的克分子熵的差

值为

$$\Delta S(T_m) = \frac{L_{cl}}{T_m}. \tag{9.15}$$

在熔体-晶体生长体系中，当体系的温度T低于T_m时，晶体便生长，而两相的吉布斯自由能(G)不等，而其减少的差值为

$$\Delta G = G_c(T) - G_l(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T), \tag{9.16}$$

式中 ΔH，ΔS 应是温度为T时两相中克分子焓和克分子熵的差值。在通常情况下，$\Delta H(T)$ 和 $\Delta S(T)$ 都是温度的函数，但晶体在熔体中生长时，一般使其 $\Delta T = T_m - T$ 较小，因而可近似地认为 $\Delta H(T) \doteq \Delta H(T_m)$，$\Delta S(T) \doteq S(T_m)$，于是可将式(9.14)，(9.15)的 $\Delta H(T_m)$，$\Delta S(T_m)$ 值代入式(9.16)，可得

$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= \Delta H(T) - T\Delta S(T) = \Delta H(T_m) - T\Delta S(T_m)\\ &= L_{cl} - T\frac{L_{cl}}{T_m} = L_{cl}\frac{T_m - T}{T_m} = L_{cl}\frac{\Delta T}{T_m}.\end{aligned} \tag{9.17}$$

类似于式(9.6)，可求得

$$\Delta g_V = \frac{\Delta G(T)}{N} = \frac{L_{cl}}{N} \cdot \frac{\Delta T}{T_m} = l_{cl}\frac{\Delta T}{T_m}, \tag{9.18}$$

式中，$l_{cl} = \frac{L_{cl}}{N}$ 称为单个原子的熔化潜热，$\Delta T = T_m - T$ 称为体系的过冷度。

§9.3 均匀成核

对于结晶物质体系，在相变驱动力的推动下，亚稳相终究要转变成稳定相，也就是说，在一定的环境条件下，过饱和蒸汽、过饱和溶液或过冷的熔体均要凝固成晶体。一般来说，相变有两种不同的发生方式，一种是变化程度大而范围小的相变，另一种是变化程度小，但范围大的相变，前者是晶体成核作用，而后者多指发生在两组分液态体系中的不混溶作用。

晶体成核是指晶核(新相)在母相中开始形成，在新相和母相

之间有比较清晰的相界面．若体系中的空间各点出现新相的机率都是相同的，则在晶核形成的涨落过程中可不考虑外来杂质或基底存在的影响，这种过程称之为均匀成核，否则称之为非均匀成核．均匀成核是较少发生的，但它的基本原理是加深理解非均匀成核的必要理论基础．

9.3.1 晶核的临界半径及其形成功

均匀成核的经典理论的基本思想是，当晶体在亚稳相中成核时，可把体系的吉布斯自由能的变化看成是由两项组成，第一项是体系的体自由能的减少，第二项是新相形成时所伴随的表面自由能的增加．下面我们列举两方面的例子来加以说明．

例一：在亚稳流体相中，半径为 r 的球形晶核的形成． 在§9.2 中已指出，Δg_V 代表在亚稳流体相中单个原子或分子转变为稳定相-晶相中单个原子或分子所引起的吉布斯自由能的降低．若晶体相中单个原子或分子的体积为 Ω，晶相-液相的比表面自由能为 γ_{sf}，则在亚稳流体相中形成一个半径为 r 的球形晶核所引起的吉布斯自由能的改变为

$$\Delta G(r)=-\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{\Omega}\cdot\Delta g_V+4\pi r^2\gamma_{sf}. \tag{9.19}$$

将式(9.19)对 r 求导数，可得到临界球形晶核的半径 r_c 为

$$r_c=\frac{2\gamma_{sf}\Omega}{\Delta g_V}. \tag{9.20}$$

将式(9.20)中 r_c 值代入式 (9.19)，即可求得形成临界晶核所需要的形成功

$$\Delta G_c(r_c)=\frac{16\pi\Omega^2\gamma_{sf}^3}{3\,\Delta g_V^2}=\frac{1}{3}(4\pi r_c^2\gamma_{sf}). \tag{9.21}$$

上述 ΔG 与 r 的关系示意图如图 9.7 所示．

从图 9.7 中可以看出，凡半径 $r<r_c$ 的晶核均应趋向于收缩以至消失，因为凡属这类大小的晶核生长会引起体系自由能的升高，只有当半径大小超过临界值的晶核（$r>r_c$）时才能稳定地

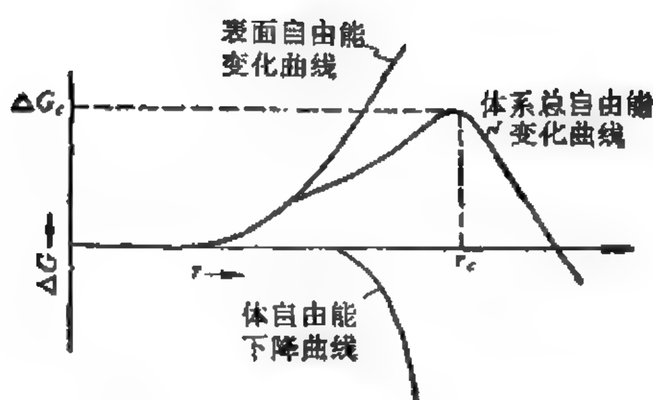


图 9.7　晶核形成时，ΔG 与 r 的关系示意图.

长大，这样大小的晶核生长才能导致体系自由能的下降，所以把半径 $r = r_c$ 时的晶核称为临界晶核。

例二：晶体从熔体中成核。因为

$$\Delta g_V = l_{cl}\frac{\Delta T}{T_m}$$

(即式(9.18))，若仍把晶核看作圆球，则可求得晶核的临界半径 r_c 为

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl}\Omega T_m}{l_{cl}\Delta T}. \tag{9.22}$$

此形成临界晶核所需要的形成功 ΔG_c 为

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\Omega^2\gamma_{sl}^3 T_m}{3l_{cl}^2\Delta T^2} = \frac{1}{3}(4\pi r_c^2\gamma_{sl}). \tag{9.23}$$

若晶核外形不是各向同性的圆球体，而是各向异性的多面体时，则情况就变得较复杂了.

对于具有立方体外形的晶核，并设此晶核的边长为 a，那么

$$\Delta G = 6a^2\gamma_{sl} - a^3\Delta g_V/\Omega, \tag{9.24}$$

式中 $\Delta g = \frac{l_{cl}\Delta T}{T_m}$，$\gamma_{sl}$ 为立方晶核的比表面能。

ΔG 对 a 求导数，可以得到临界晶核的半径 r_c:

$$r_c = \frac{4\gamma_{sl}\Omega T_m}{l_{cl}\Delta T}. \tag{9.25}$$

由 r_c 值可求得形成临界晶核所需要的形成功为

$$\Delta G_c = \frac{32\Omega^2\gamma_{cl}^3 T_m}{l_{cl}^2 \Delta T^2}. \tag{9.26}$$

均匀成核的经典理论只把晶核形成能表示为体自由能和表面能两项，而忽略了其他方面的作用。例如：所形成的集团(胚芽)可以自由地在母相中平动和转动，结果减少了形成新相晶核所需要的形成功等。

9.3.2 成核速率

从式(9.21)，(9.23)等均已看到，当形成临界晶核时，体系的吉布斯自由能的变化等于成核相界面形成功的能量的 1/3，这里所缺少的能量可依靠体系的能量起伏来供给。在某一小体积中，当体系的能量起伏高于体系的平均能量时，则在这一小体积中就有形成晶核的可能性。根据能量涨落理论，这种情况所出现的机率正比于 $\exp(-\Delta G_c/kT)$，在单位时间内单位体积中形成的晶核数目就是成核速率，成核速率正比于成核机率，因此，成核速率 J 可表示为

$$J = B\exp(-\Delta G_c/kT), \tag{9.27}$$

式中 B 为成核速率的动力学常数，k 为玻耳兹曼常数，T 为绝对温度。

对于晶体从汽相中成核，并将蒸气作为理想气体来处理时，式(9.27) 中的 B 可表示为

$$B = \frac{4\pi r_c Pn}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \tag{9.28}$$

式中 P 为蒸气压，n 为蒸气密度，m 为原子或分子的质量。

对于晶体从溶液中成核，式 (9.27) 中指数前的因子 B 与溶质密度 n、临界晶核半径 r_c、进入晶核的质点大小等因素有关，一般，B 可表示为

$$B \approx 4\pi r_c^2 n^2 a\nu \exp(-E/kT), \tag{9.29}$$

式中 a 为质点大小尺度(3×10^{-8} 厘米)，ν 为质点振动频率 (3×

10^{12} 秒$^{-1}$), E 为活化能(对于水热溶液中生长的水晶(0001)面的活化能约为 20 卡/克分子), r_c 为临界晶核的半径(3×10^{-7}厘米), n 为溶质密度(3×10^{20} 厘米$^{-3}$).

在熔体中不存在把质点(分子或原子等)输运给晶核的问题,仅存在质点进入晶核而要克服势垒的问题,势垒的大小与质点的重新排列有关,重新排列的特点表现在粘滞流动的活化能上.对于熔体成核来说,式(9.27)中指数前的因子 B 具有同式(9.29)同样的形式,但是在熔体中活化能的数值 E 比其在溶液中的显著降低,整个数值为几卡/克分子,有时采用熔化热的 1/2—1/3 的值.

对于从熔体中成核的情形来说,当同时考虑热力学和动力学两种因素时,晶核形成的速率可表示为

$$J=B\exp(-\Delta G_c/kT)\exp(-\Delta E/kT). \qquad (9.30)$$

从式(9.30)中可以看出,晶核形成速率取决于结晶物质本身有关的物理量活化能(ΔE)和温度条件等.当温度降低时,晶核形成速率开始增大,因为过冷度增大,晶核形成功 ΔG_c 减小,但由于过冷度的增大,而质点在熔体中的迁移率(它与 $\exp(-\Delta E/kT)$ 成正比)降低,因此,在晶核形成速率 J 与温度 T 的关系曲线上,就会出现极大值,如图 9.8 所示.

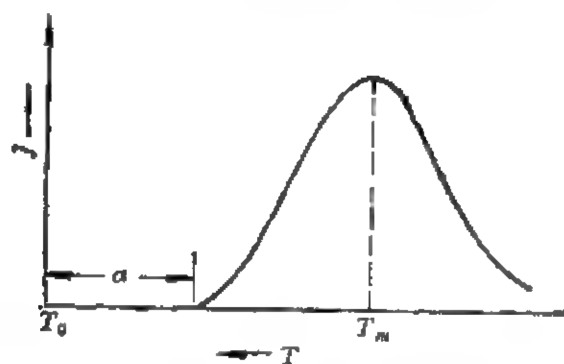


图 9.8 晶核形成速率 J 与温度 T 的关系.

图 9.8 中的 a 区是过冷熔体的亚稳相区,在这个区域内,晶核形成速率等于零. 在温度为 T_m 时,晶核形成速率达到极大值. T_0 为结晶物质的熔点.

9.3.3 研究均匀成核的局限性

晶核形成的定量实验研究比较困难，这是因为有如下这些原因：

(1) 由于一个新相晶核尺寸很小，故在不透明的体系中，测定新相晶核的存在是困难的。

(2) 很难排除非均匀成核，结晶物质易于污染，很难排除外来杂质，诸如：灰尘、氧化物微粒等，以及容器壁对成核的影响等。

(3) 成核过程与生长过程难以分割开来，晶核快速地生长后，必然要改变体系的能量状态。

欲想直接测定成核动力学中的若干参量，一般来说，必须把相变的初始阶段冻结下来，然后采用适当的技术进行观测与研究，只有这样做才有可能办到。这种情况仅在形成玻璃的体系才有可能做到，因为这类体系的粘度大，成核速率慢。云雾室是研究从蒸汽中成核的常用体系。目前仅对有限的结晶物质才研究了它们在液相中的成核。对于研究在熔体与溶液中成核所存的困难那就更大了。

经典成核理论的一个最大不足之点，是把宏观热力学量(如表面能等)用于微观体系，这只在低过饱和度以及临界晶核尺寸较大的情况下才是很好的近似，但在高过饱和度及临界晶核仅在几个至几十个原子的情况下时，就产生很大的误差，因为在这种情况下，采用宏观表面能的概念以及把成核的吉布斯自由能(G)变化分成体自由能和表面自由能来处理时，显然就不合理了。由于成核过程是发生在大量质点体系中的凝聚作用情况下，这种过程具有统计的特点，因而势必造成越来越多地采用统计力学的方法来研究，与此同时，也许需要引进量子力学的方法来处理，才有可能使成核理论取得更大的进展。

§9.4 非均匀成核

非均匀成核理论是在均匀成核的经典理论的基础上发展起来

的。

在相界表面上，诸如在外来质点、容器壁以及原有晶体表面上形成晶核，称为非均匀成核。在非均匀成核的体系中，其空间各点成核的机率自然地也就不同了。在自然界里，如：雨、雪、冰雹等的形成都是属于非均匀成核。在钢铁工业中铸锭、机械工业中的铸件，制盐、制糖工业结晶等也都是属于非均匀成核。在单晶生长、特别是薄膜外延生长等，一般也都是非均匀成核。

9.4.1 非均匀成核的形成功及其临界晶核

在外来固体基底表面上成核是非均匀成核。在基底表面上成核几率比在体系中的自由空间的成核几率来的大，基底表面对成核起到了催化作用。在基底表面上成核，常把基底作为一平面，并将晶核形状作为球冠状，它的表面与基底表面形成浸润角 θ，如图 9.9 所示。

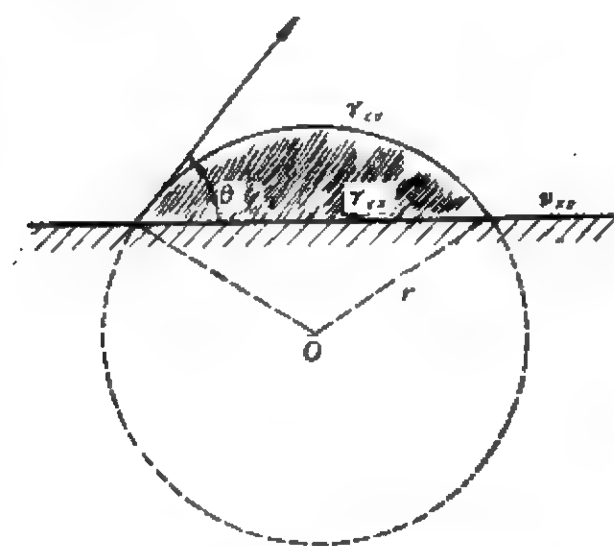


图 9.9 基底上球冠状晶核的形成.

在图 9.9 中，γ_{cv} 为晶核与流体介质相间的比表面能，γ_{cx} 为晶核与基底间的比表面能，γ_{xv} 为基底与流体介质相间的比表面能，r 为球冠状晶核的曲率半径。从图 9.9 中可以看出，球冠状晶核的界面能必须满足力学平衡的条件，即

$$\gamma_{cv}\cos\theta = \gamma_{xv} - \gamma_{cx},$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{xv} - \gamma_{cx}}{\gamma_{cv}}. \tag{9.31}$$

由初等几何学可以求出球冠状晶核体积 V_c、晶核与流体介质的界面面积 A_{cv}，晶核与基底的界面面积 A_{cx}

$$V_c = \frac{\pi r^3}{3}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2,$$

$$A_{cv} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta), \tag{9.32}$$

$$A_{cx} = \pi r^2(1 - \cos^2\theta).$$

当球冠状晶核在基底上形成后，体系中吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G'(r) = \frac{V_c}{\Omega}\Delta g_V + (A_{cv}\gamma_{cv} + A_{cx}\gamma_{cx} - A_{cx}\gamma_{xv}), \tag{9.33}$$

此即球冠状晶核的形成功.

现将式(9.32)代入式(9.33)，并利用式(9.31)的关系，化简后可得到

$$\Delta G'(r) = \left[\frac{4\pi r^3}{3\Omega}\Delta g_V + 4\pi r^2\gamma_{cv}\right](2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4. \tag{9.34}$$

将式(9.34)对 r 求微商，并令

$$\frac{\partial G'(r)}{\partial r} = 0,$$

则求得球冠状晶核的临界曲率半径 r_c

$$r_c = \frac{2\gamma_{cv}\Omega}{\Delta g_V}. \tag{9.35}$$

将式(9.35)中 r_c 值代入式(9.34)，则求得形成临界晶核所需要的形成功

$$\Delta G_c'(r_c) = \frac{16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3}{3\Delta g_V^2}\cdot\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}, \tag{9.36}$$

或写成

$$\Delta G_c'(r_c) = \frac{16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3}{3\Delta g_V^2}f(\theta), \tag{9.36'}$$

式中

$$f(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} = \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4}.$$

在相同相变驱动力的条件下，对于在自由空间所产生的球状晶核和在外来基底平面上所产生的晶核相比，两者的临界晶核半径 r_c 的大小应该是一样的．当球状晶核形成时，该体系中的吉布斯自由能的变化，亦即临界晶核的形成功应为

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3}{3\Delta g_V^2}, \tag{9.21}$$

由此可得到

$$\Delta G_c' = \Delta G_c f(\theta). \tag{9.37}$$

当 $\theta = 180°$，$\cos\theta = -1$ 时，$f(\theta) = 1$，$\Delta G_c' = \Delta G_c$，流体介质与基底平面完全不浸润，基底对成核不起任何催化作用。

当 $\theta = 0°$，$\cos\theta = 1$ 时，$f(\theta) = 0$，$\Delta G_c' = 0$，介质与基底是完全浸润的，即在基底平面上形成晶核所需要的形成功为零。

当 $\theta < 180°$，$-1 < \cos\theta < 1$ 时，$\Delta G_c' < \Delta G_c$，这意味着在基底平面上形成晶核时所需要的形成功小于在自由空间形成球状晶核所需要的形成功．从这里可以看出，不溶性固体基底平面的存在直接影响晶核的比表面能，从而影响到晶核的形成。

9.4.2 非均匀成核速率

非均匀成核速率的计算方法与均匀成核的成核速率（9.3.2节）的处理方法类同。

若流体相为蒸气时，在基底平面上所得到的成核速率，可用下式表示：

$$J = B\exp\left[\frac{-16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3}{3kT\Delta g_V^2} f(\theta)\right], \tag{9.38}$$

式中

$$B = \pi\left(\frac{2\gamma_{cv}\Omega}{\Delta g_V}\right)^2 n_v P(2\pi mkT)^{-1/2}.$$

其中 n_v 为蒸气的密度．

若流体相为熔体时，在基底平面上的成核速率，可用下式表示：

$$J = n_l \nu \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)\exp\left[\frac{-16\pi Q^2 r_{cl}^3}{3kT\Delta g_V^2} \cdot f(\theta)\right], \qquad (9.39)$$

式中，n_l 为在熔体单位体积中结合的原子数，ν 为原子的振动频率，E 为激活能。

9.4.3 成核的原子理论

上面已阐明了用唯象的方法来处理成核问题，在流体相的过饱和度或过冷度不太大的情况下，这种处理方法是正确的，在所形成的临界晶核中，至少包含有数十个原子或分子，这可认为是"宏观晶核"，并可利用表面能这一宏观量概念来描述。然而，若体系具有很大的过饱和度或过冷度时，利用式 (9.20) 计算出来的临界晶核尺寸，将接近于原子大小，若用宏观量处理的方法，显然是不妥当的。在这种情况下，晶核形成的问题，应当根据原子的观点来确定，而不能用宏观的方法来处理。

近些年来，一些学者提出了不少晶核形成的原子理论，例如：Walton 理论、Zinsmeister 理论、Logan 理论、Lewis 理论以及广义的成核-生长-聚集理论等。对于小尺寸的聚集体（原子尺寸晶核）提出了一些原子模型。例如：当聚集体中全部原子数目为 N 时，表面原子的不饱和键数取决于聚集体的形状，如在基底上的三个原子可以是链状或三角形状，但三个原子成链状是不稳定的结构，三个原子必须成三角形才是具有两个键的最小稳定聚合体。由 4 个原子组成的聚合体，只有成四面体形状时，其形成功才是最小的。这样的模型是用几个原子所组成，以聚集体所具有的键能来代替经典理论中的吉布斯自由能。一个原子能否构成聚集体的一部分，看能否因结合于聚集体的键能，而降低其势能这一点来决定的。用一个稳定的聚集体(原子团)概念来代替经典的临界晶核的概念，这里的临界晶核就是那些加上了一个原子，其生长机率从小于或等于 1/2 转化为大于或等于 1/2 的聚集体。因此，临界晶核加上了一个原子就构成了最小稳定聚集体，用最小稳定聚集体的形成速率作为其成核速率的测量。在小尺寸的聚集体中，元素原子

(如金属)既可按照晶体学最紧密堆积的规则排列，也可形成非晶体学的5次对称的聚集体，5角形的聚集体之所以存在，这是因为在这种堆积的第1-2配位球中，原子间距与晶体学堆积的偏离很小，但在这些球中的饱和键数却大于晶体学最紧密堆积的键数. 在此聚集体中，随着原子数目的增多，对于具有5次对称的多面体，不可能充满空间的定律就起了作用，而使这种堆积方式变得不利.

非均匀成核，除了现成的固体杂质作为基底来促进成核外，各种外加力场(如电场、磁场、辐射场以及超声波等)对晶核形成均有影响作用，但对这方面的研究尚不够深入，有待今后作进一步探索.

9.4.4 非均匀成核的应用

实际上，在所有的物质体系中都会发生非均匀成核. 在培育单晶时，为了提高体系的稳定性，常采用过热处理的方法，使其溶液或熔体过热，以消除杂质表面的活性，这样已存在的成核中心就被破坏，从而消除促使成核的作用.

人工降雨、雾和雹的消除等都是一个非均匀成核问题. 如果物态的变化只能通过均匀成核，那么，人工降雨就无法进行. 在天空中撒入碘化银(AgI)粉末作为成核中心，就能得到人工降雨的良好效果. 在钢铁工业中，当铸铁中加入镁(Mg)时就能促使铸铁中的碳在沉淀时起到成核作用，使碳以球状石墨而不是以片状石墨的形式沉淀出来，结果便形成球墨铸铁，从而能改善铸铁的机械性能. 在半导体工业中，外延生长中的衬底就是起了成核催化剂的作用. 在单晶生长中，石墨作为制造坩埚的材料，这是由于石墨与熔体不相浸润，而能使熔体的过冷度提高与稳定. 在制盐(NaCl)、制糖工业中，为了提高产品的质量，亦存在着非匀成核问题. 同样，在化学工业中的大量结晶问题，为了降低成本，提高产品的质量与纯度，也存在着非均匀成核问题.

§9.5 晶体生长的输运过程

晶体生长过程,从宏观观点来看,实际上是一个热量、质量和动量等的输运过程. 晶体生长输运过程对其生长速率起到限制作用,并影响到生长界面的稳定性.

9.5.1 热量输运

在晶体生长体系中,流体各部分的温度是不同的;因此流体各部分之间就存在着相对温度差. 流体分子在无序运动中, 可由较热部分进入较冷部分,因而发生了热量输运,使得较冷部分获得了热量, 表现为流体的热传导. 假如流体的热量输运纯属于热传导作用,其相应的热传导方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K\nabla T = K\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right), \qquad (9.40)$$

式中 K 为热传导系数.

9.5.2 质量输运

当晶体生长体系中流体各部分的密度(分子浓度)不同时, 流体各部分之间就存在有相对密度差, 流体分子在无序运动中较多地由较密部分进入较疏部分,因而输运了质量,使流体密度逐渐趋于均匀, 表现为流体的扩散现象. 如果流体的质量输运纯属于溶质的扩散作用,其相应的传质方程为斐克 (Fick) 方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla c = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right). \qquad (9.41)$$

当斐克方程用于一维扩散时,可简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \qquad (9.42)$$

式中 D 为扩散系数.

9.5.3 动量输运

晶体生长体系中流体各部分的运动速度可能彼此不同，于是流体各部分之间存有相对运动．流体分子在无序运动中，可由运动较快部分进入较慢部分，因而输运了动量，使较慢部分加快，同时使较快部分减慢，表现为流体的内部摩擦作用，或称粘滞性，可用粘滞系数 μ 表示．对于定常流体的运动方程式，可写成如下矢量形式：

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}=-\frac{1}{\rho}\nabla P+\eta\Delta\mathbf{v}+\frac{\mathbf{f}}{\rho}, \tag{9.43}$$

式中，$\mathbf{v}$ 为流体速度，ρ 为流体密度，η 为流体的运动粘滞系数，而 $\eta=\frac{\mu}{\rho}$，μ 为流体的粘滞系数，P 为压强，$\mathbf{f}$ 为作用在流体基元上的体积力，即重力．

9.5.4 对流扩散

影响质量输运有各种因素，在输运过程中往往是相互联系的，运动流体中质量输运有两种完全不同的机制，一种为流体中存在浓度差时发生的分子扩散；另一种为溶解于流体中的物质质点在流体宏观运动过程中，被流体带动并一起输运，两个过程之总和，称为流体中物质的对流扩散．

对于不同压缩的定常流体，物质的对流扩散方程式为

$$\frac{\partial c}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\Delta c=D\nabla c. \tag{9.44}$$

如用分量表示，可将式(9.44)写成如下形式：

$$\frac{\partial c}{\partial t}+v_x\frac{\partial c}{\partial x}+v_y\frac{\partial c}{\partial y}+v_z\frac{\partial c}{\partial z}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right), \tag{9.45}$$

这里 c 为溶质浓度，$\mathbf{v}$ 为流体的流动速度，一般说来，$\mathbf{v}$ 为坐标函数。

如果流体中的溶质浓度 c 的分布不随时间 t 而改变，即流体处在恒稳状态下，这时，

$\frac{\partial c}{\partial t}=0$，那么，式(9.44)便变为

$$\mathbf{v}\cdot\Delta c=D\nabla c. \tag{9.46}$$

如果流体处于静止的状态，即 $\mathbf{v}=0$，因而式(9.44)就变成斐克方程式，即式(9.41)。

9.5.5 对流传热

运动流体的热量输运在许多方面与对流扩散相类似，热量和扩散物质一样，可以看作是供对流和分子扩散传输的某些实体。要确定流体中温度分布的方程式是很复杂的，但如果忽略物理常数(密度、热容、导热系数等)随温度的变化关系，而视为常数，并且不考虑对流传热所引起的能量耗散，那么流体的对流传热方程式可写为

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\rho c_p\mathbf{v}\cdot\Delta T=K\nabla T, \tag{9.47}$$

式中 c_p 为流体的定压热容。

将式(9.47)与对流扩散方程式(9.44)相比较时可以看出，这两个方程式是非常相似的。在恒稳状态下，即 $\frac{\partial T}{\partial t}=0$，那么，式(9.47)可进一步简化为

$$\rho c_p\mathbf{v}\cdot\Delta T=K\nabla T. \tag{9.48}$$

如果流体处于静止的状态，即 $\mathbf{v}=0$，那么，式(9.47)就变成普通的热传导方程式，即变成式(9.40)。

§9.6 边界层理论

当运动的流体接近于固体表面时，流体总是要粘附于固壁而不滑移或随着固壁而运动，这样可以设想在固体表面上形成了一

个薄的边界层，在边界层内流体的运动速度有较大的变化，其速度从零增加到整体的速度，流体的粘滞性越小，边界层就越薄。

根据晶体生长的输运方式及其效应的不同，则存在着不同类型的边界层，现简要地作如下论述。

9.6.1 Noyes-Nernst 扩散层

当晶体从溶液中生长或溶解时，单位时间内生长或溶解的物质量 Q 可用下式表示：

当晶体生长时为

$$Q = D\frac{(c - c_0)}{\delta}S \qquad c > c_0, \tag{9.49}$$

当晶体溶解时为

$$Q = D\frac{(c_0 - c)}{\delta}S \qquad c_0 > c, \tag{9.50}$$

这里，c 为给定时间内溶液的实际浓度，c_0 为相应条件下的溶液饱和浓度，D 为结晶物质的扩散系数，S 为生长或溶解的晶体面积，δ 为溶质扩散层厚度。

当晶体生长或溶解时，如果 Q，c，c_0 和 D 值均为已知，从式(9.49)或式(9.50)便可求出 δ 值。同时，实验测定表明，δ 值与溶液运动速度的关系，可用下式表示：

$$\delta \simeq \frac{1}{v^n}, \tag{9.51}$$

式中 v 为溶液的运动速度，n 为幂指数，它与实验条件有关，其变化范围在 1/2—1，在一般的搅拌条件下，δ 的数量级约在 10^{-2}—10^{-4} 厘米之间。

9.6.2 速度边界层

速度边界层 δv 亦称流体动力学边界层 δm，当固体在正常流体中运动时，固体表面上便形成了一个薄的边界层，在边界层内的切向速度分量发生急剧的变化，流动速度从零增加到主流的数

值 v_0，如图 9.10 所示.

在层内之所以发生流体的阻滞，主要是因粘滞力所起的作用.

在固体表面附近，边界层内的流动可视为平面流动. 令 Y 轴垂直于固体表面，而 X 轴沿着表面流动的方向(见图 9.10)，利用流体动力学理论，可求得平板的速度边界层 δv 为

$$\delta v = 5.2\sqrt{\frac{\eta x}{v_0}}, \qquad (9.52)$$

式中，η 为流体的运动粘滞系数，v_0 为流体的主流速度，x 为在平板上坐标.

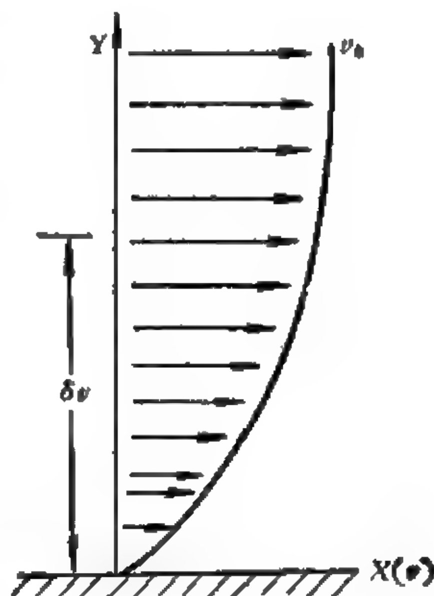


图 9.10 边界层邻近的速度分布.

式(9.52) 可定性地适用于具有较小曲率的任意形状的物体.

若圆盘物体绕着垂直于其表面的轴旋转时带动流体运动，其速度边界层厚度 δv 可用下式表示:

$$\delta v = 3.6\sqrt{\eta/\omega}, \qquad (9.53)$$

式中 ω 为旋转圆盘物体的转速，η 为流体的运动粘滞系数.

当旋转圆盘物体在流体中旋转时，远离旋转圆盘处，流体垂直地流向圆盘，而在紧靠表面的薄层中，流体具有旋转运动，其角速度随着靠近圆盘的程度而增加，一直到等于圆盘物体的角速度，随着圆盘旋转的那一层流体称为速度边界层，从式(9.53)可以看出，$\delta_v \backsim \omega^{-1/2}$，即旋转速度 ω 越大，δv 值就越小，在边界层内，径向及切向速度分量均异于零，在该层之外，只有轴向运动.

用提拉法生长晶体，近似于上述旋转圆盘物质的情况. 旋转晶体引起熔体的强迫对流，通过强迫对流而迫使热量输运，改变了晶体-熔体生长体系的温度场，借此可以控制界面的形状，通过对流所产生的质量输运可改变熔体中和界面附近的溶质浓度的分

布，从而影响到界面的溶质分凝效应，借此可以控制晶体中溶质的浓度分布。因此，熔体中温度和溶质浓度的分布与晶体的转速有关。从式(9.53)可见，转速对晶体生长的影响可归结为转速 ω 对速度边界层厚度 δv 的影响，当 η 越大，而 ω 越小时，则速度边界层 δv 值就越大。

9.6.3 溶质边界层

当溶液的浓度分布主要由对流传输决定时，整个溶液可以有条件地分成两个区域，即远离晶体表面溶质浓度不变的区域及紧靠晶体表面溶质浓度剧变的区域。后一区域是一极薄的液体层，而结晶质点（原子或分子等）的扩散在此液体层中显示出它的作用，因此，我们称此液体层为溶质边界层 δc，并可用下式表示:

$$\delta c \approx \left(\frac{D}{\eta}\right)^{1/3} \delta v = \delta v / Pe^{1/3} \tag{9.54}$$

式中，$Pe = \eta/D$ 称为佩克莱特数（Peclet number)。

若将式(9.52)代入式(9.54)，可近似地求得

$$\delta c \approx D^{1/3}\eta^{1/6} \sqrt{\frac{x}{v_0}}. \tag{9.55}$$

从式(9.55)可知，溶质边界层厚度 δc 与溶液迎面主流速度 v_0 的平方根成反比，与离开晶体表面上驻点距离的平方根 $\sqrt{x}$ 成正比，并且与溶液的运动粘滞系数 η 及溶质的扩散系数 D 有关，当 $Pe \approx 10^3$ 时，溶质边界层的厚度 δc 大约为 δv 的 1/10。

对于旋转圆盘状晶体的溶质边界层厚度 δc 可表示为

$$\delta c \approx 1.6(D/\eta)^{1/3} \sqrt{\eta/\omega} \approx 0.5(D/\eta)^{1/3}\delta v, \tag{9.56}$$

这里

$$\delta v = 3.6 \sqrt{\eta/\omega}.$$

式(9.56)与式(9.55)完全一致，所不同的地方是它包含了一个确定的数值系数，溶液浓度的变化主要发生在这种边界层内。在水中，一般的扩散系数值 $D \sim 10^{-5}$ 厘米^2/秒，而 $\eta \sim 10^{-2}$ 厘米$^{-2}$ ·

秒，这时溶质边界层的厚度 δc 大约为速度边界层厚度 δv 的5%．提拉法生长晶体的溶质边界层，近似于旋转圆盘物体的溶质边界层的情况．

这里要特别指出的是，溶质边界层（δc）与 Noyes-Nernst 的扩散层(δ)有原则的区别．例如：

(1) 在溶质边界层（δc）中，考虑到液体运动及其因对流所引起的质量输运，但在 Noyes-Nernst 的扩散层（δ）中认为液体是静止的．

(2) 在溶质边界层（δc）内，考虑了横穿该层的对流和分子扩散，但在 Noyes-Nersnst 的扩散层（δ）中完全忽略了切向扩散，并假定该层的厚度在整个固体表面上是相同的，实际上由于质点的切向输运，扩散层在表面各点的厚度是大不相同的．

(3) Noyest-Nernst 扩散层（δ）在给定的液体运动状态下，被认为是固定不变的，但溶质边界层（δc）不具有明显的边界，它代表的是溶液浓度有剧变的区域，而且从式(9.55)可见，溶质边界层(δc)的厚度不仅依赖于溶液性质及其流动速度，而且还依赖于扩散系数．这表明溶质边界层（δc）的厚度是依赖于扩散物质的性质，每一种物质有一定的扩散系数，因而它也就有与其相当的溶质边界层(δc)．在给定的搅拌条件下，当几种物质同时扩散时，应该相应地有几种溶质边界层（δc）同时存在．

9.6.4 温度边界层

对于粘滞性很小的液体，在远离固液界面处的温度分布是均匀的区域，而在靠近界面处为温度剧变的区域．这个温度剧变的区域称为温度边界层 δ_T，在层外，热量输运主要依靠热对流，但在层内，热量输运是通过热扩散的作用．

对于 P_r 数（普兰托数 Prandtl number）$= \eta/K > 1$ 的液体，并通过对流搅拌的竖直的固液界面的温度边界层 δ_T，可用下式表示：

$$\delta_T = 1.53h[(G_r)(P_r)]^{-1/4}, \tag{9.57}$$

式中 G_r 为格拉索夫数 (Grashof number)，且

$$G_r = g a^3 \beta \Delta T \rho^2 / \mu^2,$$

g 为重力加速度，a 为维度，$\beta = \left(\frac{1}{\rho}\right) d\rho/dT$，$\Delta T$ 为界面与整体溶液间的温度差，ρ 为密度，μ 为粘度，$P_r = \eta/K$，h 为竖直的界面高度。

对于水平的布里奇曼 (Bridgman) 晶体-熔体生长体系，温度边界层的厚度 δ_T 为

$$\delta_T = \left[\frac{203K^2}{\rho^2 c^2 g\beta G}\left(1 + 1.58(P_r) - \frac{f\delta_T \rho c}{K}\right) + \frac{203 f^2 L^2}{c^2 g\beta G^3}\right.$$
$$\left. + \frac{406 f L K}{\rho c^2 g \beta G^2} \cdot \left(1 - \frac{f\delta_T \rho c}{2\,K}\right)\right]^{1/5} H^{1/5}, \qquad (9.58)$$

这里 G 是在界面处液体中的温度梯度，H 为界面的整体高度，L 为结晶潜热，K 为热导率，c 为比热，f 为生长速率。

对于用提拉法生长晶体，温度边界层 δ_T 与晶体转速的关系可用下式表示：

$$\delta_T \backsim \omega^{-1/2}. \qquad (9.59)$$

式(9.59)表明晶体的转速越快，温度边界层 δ_T 越薄。在导出温度边界层 δ_T 概念之后，固液界面处熔体内的轴向温度梯度可用下式表示：

$$\frac{\delta_T}{\delta z} = \frac{T_B - T_0}{\delta_T}, \qquad (9.60)$$

式中 T_B 为整个熔体的平均温度，T_0 为凝固点温度。

上面简要地介绍了 δv，δc 和 δ_T 三种边界层，其彼此间的相互关系可近似地表示为

$$\delta_T = \delta v (P_r)^{-n}$$
$$\delta_c = \delta v (S_c)^{-n}, \qquad (9.61)$$
$$\frac{\delta_c}{d_T} = \left[\frac{(P_r)}{(S_c)}\right]^{1/2},$$

式中，n 的数值在 $1/3 \sim 1/2$，S_c 为施密特 (Schmidt) 数，而 $S_c =$

$\mu/\rho D_L$，D_L 为溶质的扩散系数。

9.6.5 湍流和强迫对流

上已所述，在速度边界层内，流体速率随着接近界面而连续地减小，在离界面距离相同的流体薄层内，流体的流速是相同的，而各流体薄层间作相对滑动，这种流动称作层流，如图 9.11(A) 所示。另外，在给定条件下，还存在着另一种类型的流动，这种流体的迹线是纷乱而瞬变的，其流动速度是在某一平均值附近作不规则地脉动着，称这种流动为湍流，如图 9.11(B) 所示。

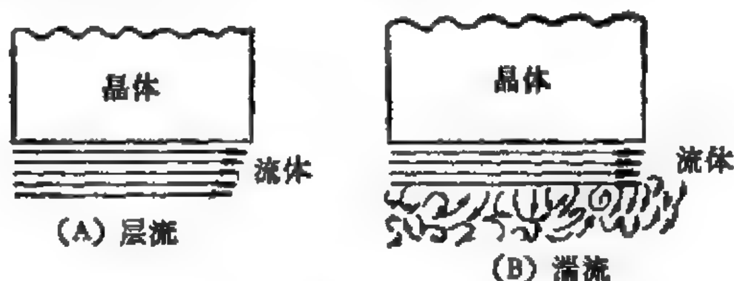


图 9.11 固液界面邻近的液流.

流体流动的同时，必然携带着热量，因而在湍流发生时，必然引起温度的无规则的起伏，这种起伏对晶体生长是不利的因素。湍流状态起源的研究指出，当流体的雷诺数 Re(Reynold number)超过某一临界值时，流体的流动状态便由层流转变为湍流。雷诺数 Re 是一个无量纲的组合，可表示为

$$\mathrm{Re}=\frac{lv}{\eta}, \tag{9.62}$$

式中，l 为物体几何形状的线度，v 为流体的流速，η 为流体的运动粘滞系数。

用提拉法生长晶体时，通常采用旋转晶体来搅拌熔体，以加速晶体生长的输运过程，借以控制生长界面的分凝效应及其生长速率等。当晶体转动时，界面附近的熔体被带着一起转动，由于离心力的作用而引起强迫对流，强迫对流的强弱与其雷诺数 Re 大小有关，若单独地旋转晶体或坩埚时，熔体的雷诺数 Re 可用下式表示：

$$\mathrm{Re}=\frac{\pi d^2\omega}{\eta},\tag{9.63}$$

式中，ω 为晶体或坩埚的转速，d 为晶体的直径。

当熔体的雷诺数 Re 超过某一临界值时，熔体的强迫对流便由稳定的状态变为不稳定的。从式(9.63)中可看出，晶体的转速可影响熔体强迫对流的稳定性，有时能引起生长界面翻转。最大允许的晶体或熔体的旋转速度可由下式给出：

$$\omega_c<\frac{(R_e)_c\eta}{\pi d^2},\tag{9.64}$$

式中，$(\mathrm{Re})_c$ 为临界雷诺数，ω_c 为晶体允许的最大转速。

9.6.6 晶体生长界面的有效分凝效应

在固-液两相平衡时，溶质在固相与液相中的分布情况可用平衡分凝系数 k_0 表示。

平衡分凝系数 k_0 的定义为

$$k_0=c_s/c_l,\tag{9.65}$$

式中，c_s：在固相中溶质浓度，c_l：在液相中溶质浓度。严格地讲，c_s，c_l 分别应为在固相和液相中的溶质活度。

根据溶质边界层理论，当晶体生长时，对于平衡分凝系数 $k_0<1$ 的溶质，离开界面的扩散速率应等于因生长而聚集的速率，这样

$$c_l(1-k^*)f=D_l\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}=D_l\left(\frac{c_l-c_{Bl}}{\delta c}\right),\tag{9.66}$$

式中，c_l 为界面的溶质浓度，k^* 为界面的分凝系数$\left(k^*=\frac{c_s}{c_l(0)}\right)$，

D_l 为溶液溶质的扩散系数，f 为晶体生长速率，c_{Bl} 为整体溶液的浓度，δc 为溶质边界层厚度。

有效分凝系数 $k_{有效}$应为 $\frac{c_s}{c_{Bl}}$ 的比值，利用式(9.65)，可求得

$$k_{有效}=\frac{c_s}{c_{Bl}}=\frac{k^*c_l}{c_{Bl}}=\frac{k^*}{1-f(\delta c/D_l)(1-k^*)}.\tag{9.67}$$

晶体中溶质浓度 c_s 分布为

$$c_s = k_{有效} \cdot c_{Bl}. \tag{9.68}$$

由此就可将 c_s 与 $k_{有效}$、工艺参量 f 和 δc 联系起来了。

§9.7 界面结构理论模型

晶体生长界面存在着不同类型，例如：光滑面、粗糙面、有吸附层界面与无吸附层界面、有突变界面和渐变界面等。针对这些不同类型的界面相应提出了各种界面结构模型。近年来，利用电子计算机模拟界面结构，从而促进了晶体生长理论的进一步地发展。

9.7.1 考塞耳模型

考塞耳（Kossel）首先提出了理想完整光滑面的界面结构模型，如图 9.12 所示。

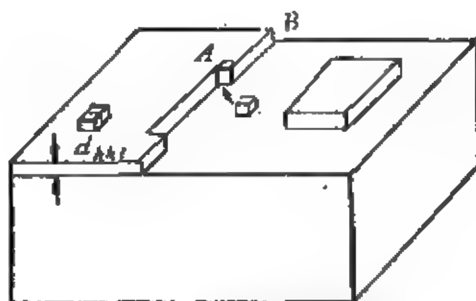


图 9.12 考塞耳结构模型.

图 9.12 示出了正处在生长过程中的一个晶面，在生长时，光滑面上首先形成二维晶核，一旦二维晶核形成，在生长晶面上就出现台阶，在台阶上就必然存在三面角位置，称为扭折，该位置束缚能最强，因而也最能归并原子。当原子或分子由稀薄环境相(气相或液相)被吸附在生长晶面上，以一定的几率扩散到扭折上，扭折的延伸使台阶 AB 得以发展，随着台阶的发展，晶面逐步铺开，当一层铺完以后，在新的完整晶面上需要再形成二维晶核，再出现台阶与扭折，原子又相继地堆砌起来。晶体以一层一层的原子厚度

d_{hkl} 生长。

考塞耳晶体生长机制包括一系列过程，例如：原子从稀薄环境相向扭折处作三维扩散、吸附原子从生长晶面向扭折处作二维扩散、扭折的延伸、台阶的扩展、未铺满原子层的扩展和光滑面上的二维成核等。晶体生长速率决定于扭折密度和扭折归并原子的能力。在光滑面上形成二维晶核比较困难。

考塞耳生长机制，后又经过不少人的修正，最后形成了较完整的 Burton-Cabrera-Frank 晶体生长理论，简称 BCF 理论。

9.7.2 夫兰克模型

夫兰克（Frank）模型是 Kossel-Stranski 理论的发展，其基本论点是：螺型位错是晶体生长表面的台阶源。关于理论计算方面，在理想完整光滑面上形成二维晶核所需要的过饱和度远大于实际晶体生长的过饱和度，因此，利用考塞耳理论就无法解释晶体在低过饱和度中生长的现象。夫兰克等人提出了螺型位错在生长晶面上的露头点处有一个台阶，这种台阶并不随原子平面的一层一层的堆积而消失。换句话说，螺型位错提供了一个无穷的台阶源，由于螺型位错露头点台阶是固定的，所以台阶的发展形态必然是螺蜷线状生长。螺型位错生长模型如图 9.13 所示。

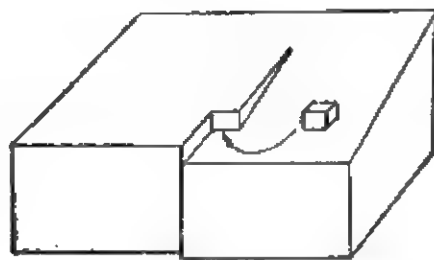


图 9.13 螺型位错生长模型.

露出于晶体表面上的刃型位错不形成台阶，但是，在其露头处有可能吸附杂质或宏观质点，这样就能够形成二维晶核，并且能够导致密集的闭合台阶。

9.7.3 杰克逊模型

杰克逊（Jackson）所设想的晶体生长界面是简单立方（100）面，界面是单原子层，与单原子层相邻的一层原子称为晶体表层，吸附原子进入到界面上是随机的，液体是连续流体，并假设流体原子与流体原子以及晶相原子与流体原子间都没有交互作用，表面键能只考虑吸附原子之间最近邻的相互作用。杰克逊所设想的模型如图 9.14 所示。

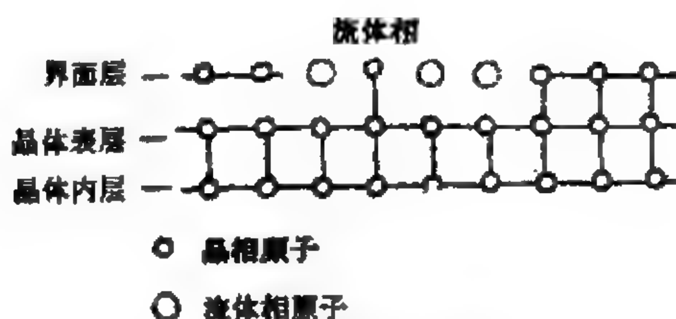


图 9.14 杰克逊单层界面模型.

单原子层内所包含的全部晶相与流体相原子都位于晶格坐位上。

设想这种模型所根据的理论基础是在恒温恒压条件下，在界面层(单原子层)中流体相原子转变为晶相原子所引起的界面层中吉布斯自由能的变化。最终所要解决的主要问题是什么样的物质的生长界面是粗糙的，又什么样的物质的生长界面是光滑的。一般来讲，相变熵值小于 2 的结晶物质的生长界面为粗糙的，而相变熵值大于 4 的结晶物质的生长界面是光滑的。 相变熵值在 2—4 的结晶物质，其生长界面是光滑的还是粗糙的，这不仅取决于相变熵值，而且还取决于界面的取向因素等。

9.7.4 特姆金模型

在实际晶体生长体系中，单层界面模型与实际晶体的生长界面相比是有很大差异的。

特姆金（Temkin）提出的多层界面模型如图 9.15 所示。

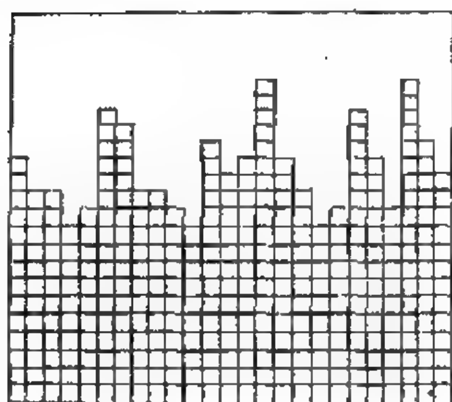


图 9.15 特姆金多层界面模型.

特姆金所考虑的晶体为正方晶系，界面由无数层组成，每个生长基元看作为正方块。界面晶格座位由晶相原子和流体相原子所占据，在整个界面上，正方晶相块与连续流体相接触，在整个生长过程中，晶相块仅能在晶相块上堆积。再则，虽然把流体相视为分离的流体块，但仍把流体空间视为均匀的连续流体，界面仅由晶相块的形状决定。晶-流块、晶-晶块、流-流块之间仅计其最邻近的相互作用。

特姆金设想这种模型时所根据的理论基础是平衡热力学。当界面由光滑面变为粗糙面时，所引起的体系的吉布斯自由能（G）的变化 ΔG 是可以估计的。所要解决的主要问题是在热平衡状态下来确定界面的扩散度，即界面究竟是锐变的、还是弥散界面等问题。

9.7.5 卡恩模型

卡恩（Cahn）模型的基本出发点是把描述铁磁体中磁畴运动的一些处理方法应用于晶体生长界面。实际上，这种模型是周期性模型，即将界面自由能 γ 看作是界面位置的周期性函数，如图 9.16 所示。

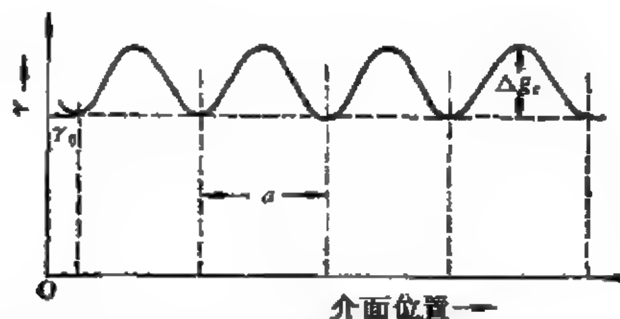


图 9.16 界面自由能 γ 与界面位置关系示意图.

在图 9.16 中，界面自由能曲线的最大值与最小值之差为 Δg_c，如果晶体的生长驱动力 Δg 小于 Δg_c 值，即 $\Delta g < \Delta g_c$，则界面可以通过层状生长机制堆积，而不能连续地沿法向生长. 如果生长驱动力较大时，界面自由能 γ 为界面位置周期性函数的这种关系就要改变了，如图 9.17 所示.

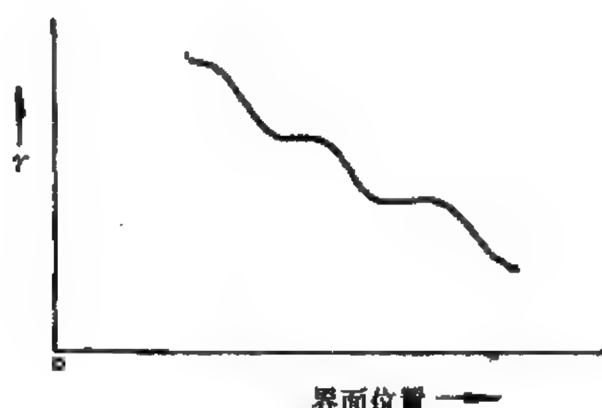


图 9.17 当晶体的生长驱动力较大时，界面自由能 γ 与界面位置关系示意图.

从图 9.17 中可看出，当晶体的生长驱动力较大时，就不存在能量位垒，于是界面将连续地沿法向生长.

9.7.6 界面平衡结构的电子计算机模拟

近年来，对晶体生长界面平衡结构进行了蒙特-卡罗（Monte-Carlo）法电子计算机模拟，这种方法是以概率论与数理统计为理论基础. 用电子计算机精细地计算了与环境相(流体相)处于热平衡的界面结构的稳定形态，所得到的界面形态与温度变化的关系，如图 9.18 所示.

图 9.18 中所标明的数字是代表温度的 $kT/2\phi$，其中 ϕ 为原子间最邻近的键能. 该图中所显示的界面形态表明，温度越高，界面亦越粗糙，这种情况与实验事实是相符合的.

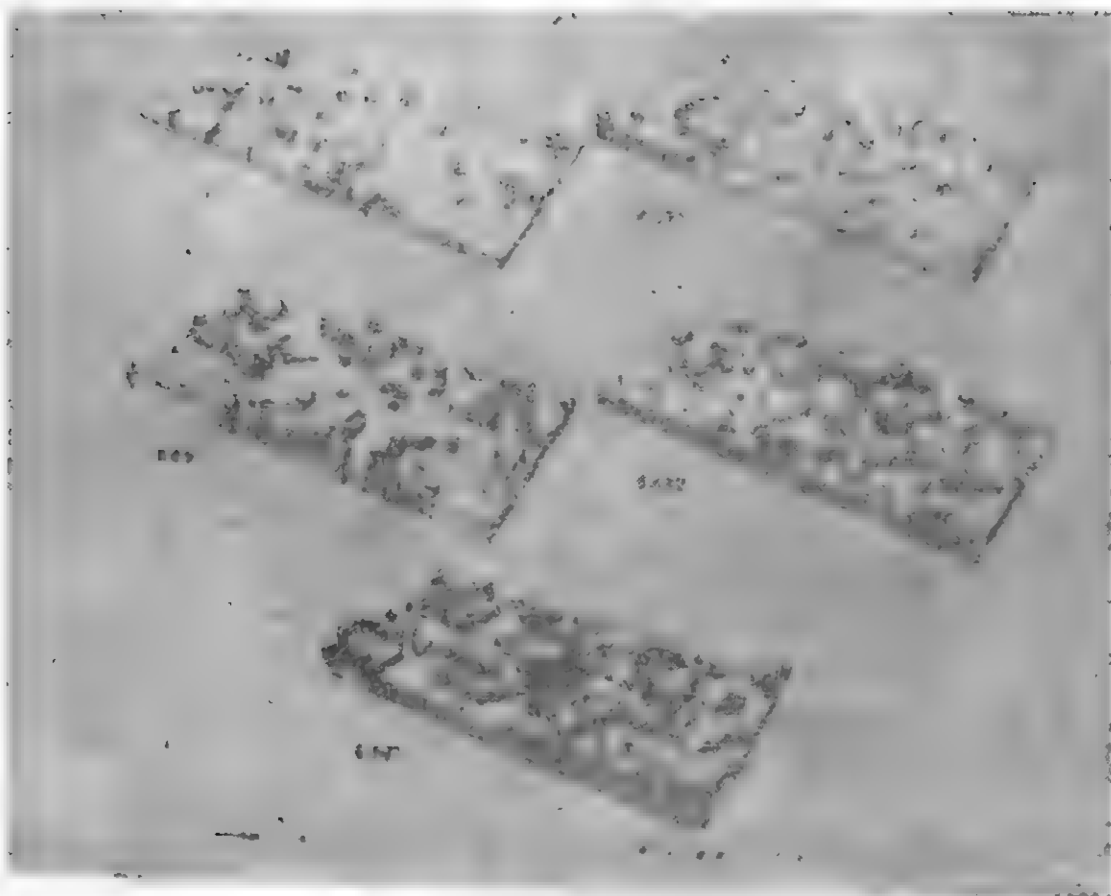


图 9.18 蒙特-卡罗模拟界面形态与温度关系.

§9.8 晶体生长动力学

晶体生长动力学研究的最终目的是探索在各种生长条件下的生长机制，以便为生长优质晶体提供理论依据．晶体生长动力学的研究内容是基于分子微观运动规律，寻求晶体生长速率与其生长驱动力之间的有机联系．

晶体生长机制取决于相界面结构．晶体的最终形态是由晶体各晶面的相对生长速率所决定的．外界条件(如杂质、温度、溶液浓度等)能改变晶体的形态，因此，晶体生长机制与其环境相有着密切的关系．

关于晶体生长理论很多，本节将扼要地讨论光滑面、螺型位错面和粗糙面的生长机制及其生长动力学的规律，最后再阐明一下杂质对晶体生长的作用以及对晶体生长形态的影响.

9.8.1 光滑面的生长

晶体从汽相中生长、或从溶液中生长，当其生长界面为原子级光滑面时，原子或分子被吸附到界面上，被吸附的原子通过扩散聚集而形成二维晶核，二维晶核一旦出现，体系就增加了棱边能，此棱边能的效应与三维晶核中界面能效应完全类似，它构成了二维晶核的热力学势垒．因此，只有当二维晶核尺寸达到临界大小时才能自发地生长．现在，我们估计一下，在一定的生长驱动力作用下，二维晶核的临界尺寸 r_c 与其相应的形成功 $\Delta G_c(r_c)$ 的大小，为了简便起见，并假定所形成的二维晶核是半径为 r 的圆形台阶如图 9.19 所示.



图 9.19 光滑界面上的二维成核示意图.

若单位长度台阶的棱边能为 γ，单个原子所占据的面积为 a，生长驱动力为 Δg_v，当二维晶核形成时，所引起体系中的吉布斯自由能变化 $\Delta G(r)$ 为

$$\Delta G(r) = -\frac{\pi r^2}{a}\Delta g_v + 2\pi r\gamma. \qquad (9.69)$$

式(9.69)右边第一项表示有 $\frac{\pi r^2}{a}$ 个原子从流体相进入晶相后，体系的吉布斯自由能的减少．第二项表示是由于二维晶核的形成所引起的棱边能，使体系吉布斯自由能的增加，这项能量的存在致使光滑面上难以成核．但如果二维晶核的直径较大时，式(9.69)中的能量与 r^2 成比例的负值项占优势，即 $\Delta G(r) < 0$，因而晶核可

自发地生长．若二维晶核的直径较小时，体系的能量变化与 r 成比例的正值项占优势，即 $\Delta G(r)>0$，晶核便自发地溶解．令 $\frac{\partial G}{\partial r}=0$，可求得二维晶核临界半径 r_c 大小为

$$r_c=\frac{r_a}{\Delta g_v}. \tag{9.70}$$

将式(9.70)代入式(9.69)，求得 $\Delta G(r_c)$ 值

$$\Delta G(r_c)=\frac{\pi a\gamma^2}{\Delta g_v}=\frac{1}{2}(2\pi r_c\gamma). \tag{9.71}$$

事实上，棱边能 γ 应是各向异性的，但在这里为处理问题简便起见，将它视为各向同性．

若流体原子或分子在光滑界面上碰撞的频率为 ν_0，可近似地求得在单位时间内单位面积上形成的二维晶核数目，即成核几率为

$$J=\nu_0\exp(-\Delta G(r_c)/kT). \tag{9.72}$$

若光滑面的面积为 S，在该面积上单位时间内的成核数目显然应为 $J\cdot S$．连续两次成核的周期(间隔)可近似地表示为

$$t_n\simeq 1/J\cdot S. \tag{9.73}$$

二维晶核一旦形成，所出现的台阶在生长驱动力作用下，沿面运动，当台阶扫过整个晶面 S 时，则晶体生长一层原子或分子厚度．一个二维临界晶核的台阶扫过整个晶面所需要的时间 t_s 约为

$$t_s\approx\sqrt{S}\Big/v_\infty, \tag{9.74}$$

式中 v_∞ 为单个直台阶的运动速率．

若 $t_n\gg t_s$ 时，表明二维晶核形成后，在新的二维晶核再次形成以前，有足够时间让该晶核的台阶扫过整个晶面，于是下一次二维晶核将在新的晶面上形成，这时每隔时间 t_n，晶面就生长一层原子或分子层，因此晶面法线方向上的生长速率 R_n 可近似地写为

$$R_n\approx a/t_n=aJS=aS\nu_0\exp\left(-\frac{\pi a\gamma^2}{kT\Delta g_v}\right). \tag{9.75}$$

上述这种生长方式称为单二维晶核生长，单二维晶核生长的

特点是生长速率 R_n 正比于生长界面的面积 S。

若 $t_n \ll t_s$ 时，表明单二维晶核的台阶扫过整个生长界面所需要的时间远远超过连续两次成核的时间间隔，因而晶面每增长一个原子层，需要两个以上的二维晶核，这样的生长方式，称为多二维核生长。在多二维核生长的情况下，生长界面的各个生长位置上均可产生二维晶核，其生长二维图象如图 9.20 所示。

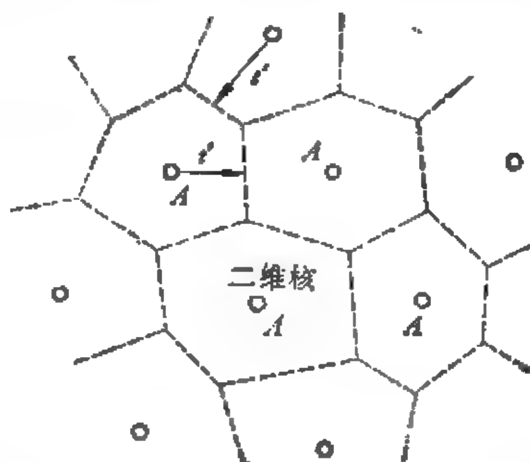


图 9.20 多二维晶核生长.

当所相邻的二维晶核台阶相遇时，台阶自然消失，这是因为生长方位相同的缘故，而不留下任何痕迹，这样晶面便生长了一层原子间距（a）。若在光滑面上出现二维晶核到所有相邻二维晶核的台阶相遇而消失，其平均的时间间隔为 t'，并且假定平均来说，一个二维晶核所扫过界面面积为 A，则 $t' \approx \sqrt{A}/v_\infty$。根据 t' 与 A 的定义可知，在时间间隔 t' 内，在面积为 A 的界面上，只能出现一个晶核，即 $J \cdot A \cdot t' = 1$，从而求得

$$t' \simeq \sqrt{A}\Big/v_\infty = \frac{1}{J \cdot A}. \tag{9.76}$$

由式(9.76)可得

$$\sqrt{A} = (v_\infty/J)^{1/3}, \qquad t' = v_\infty^{-2/3} \cdot J^{-1/3}.$$

在二维晶核平均时间间隔内，由于晶面生长一个原子的厚度 a，故晶体的法向生长速率为

$$R_n \approx a/t' = a v_\infty^{2/3} J^{1/3}. \tag{9.77}$$

9.8.2 螺旋位错生长

在有螺旋位错露头点的生长界面上，其晶体生长机制与二维

成核机制是不同的. 晶体生长起源于生长界面上螺旋位错露头点的台阶,在生长过程中台阶永不消失,露头点提供了一个连续起作用的台阶源,生长界面为一连续的螺蜷面,这样当晶体生长时就不再需要二维成核. 螺旋位错露头点周围台阶的发展阶段如图 9.21 所示.

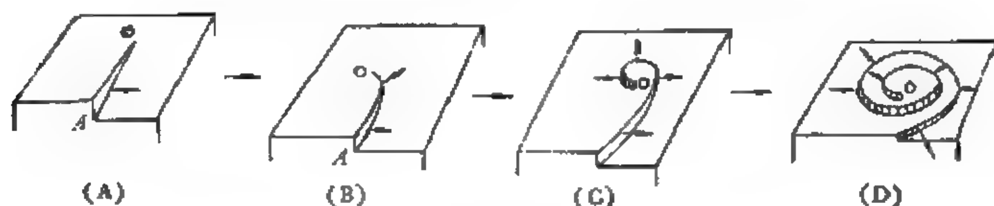


图 9.21 螺蜷状台阶的发展阶段.

当螺旋位错露出于生长界面的初始阶段时所形成的台阶 OA 为一直线,速度为垂直于台阶本身,台阶的一端固定于位错露头点(O), 见图 9.21(A), 台阶运动后,在露头点 (O) 附近台阶必然变成弯曲, 见图 9.21(B). 由于台阶不同部分运动的线速度相同,而其角速度随着离开露头点 (O) 距离的增加而减小, 所以当台阶的各部分绕露头点 (O) 旋转的角速度不等时, 其形状将一直发生变化,见图 9.21(B), (C), (D), 而且此弯曲台阶愈接近位错露头点(O), 其曲率半径愈小,台阶的运动速率亦愈小. 在露头点 (O) 处台阶速率为零, 故其曲率半径为临界半径 r_c. 随着台阶运动的轨迹,就形成了螺蜷线花纹, 见图 9.21(D), 当螺蜷线达到稳定形状后,晶体将是以整个螺旋线台阶等角速度旋转生长,并在光滑界面上形成螺蜷线式的生长丘, 如图 9.22 所示. 在具有一定的过饱和



图 9.22 螺蜷状生长丘.

度条件下,螺蜷线旋转的稳定条件为

$$v_\varphi / r = \omega = \text{常数}, \tag{9.78}$$

式中, v_φ 为螺蜷线的切向速度, r 为螺蜷线的半径, ω 为螺蜷线的

角速度.

若光滑界面的面网间距为 a，则晶体的法向生长速度为

$$R = (\omega/2\pi)a. \tag{9.79}$$

螺蜷线状台阶运动速度 $v(\rho)$ 与其曲率半径 ρ 间的关系为

$$v(\rho) = v_\infty(1 - r_c/\rho), \tag{9.80}$$

式中，v_∞ 为直线台阶的运动速度，r_c 为二维临界晶核的半径. 在 $v(\rho) = 0$ 的位错露头点(O)处，应当有 $\rho = r_c$. 相邻螺旋之间的距离 λ 应为

$$\lambda = 2\pi r_c. \tag{9.81}$$

更精确的计算所得到的结果为

$$\lambda = 19\, r_c. \tag{9.82}$$

晶体的法向生长速率为

$$R_n = \left(\frac{a}{\lambda}\right)v = \left(\frac{a}{19r_c}\right)v = a \cdot v \cdot \Delta g_v/19\Omega\gamma, \tag{9.83}$$

式中，γ 为比界面自由能，Ω 为单个原子或分子的体积，v 为台阶运动速度.

9.8.3 粗糙面的生长

大多数晶体的熔体生长是在粗糙面上生长. 粗糙界面上的任何原子或分子都具有相同的势能. 因此，粗糙界面上任何位置都是生长位置，原子或分子可同时离开界面上晶格坐位或进入晶格坐位，并能相互独立地进行. 原子在界面上晶格坐位附近平均能量的变化如图 9.23 所示.

在温度 T(K) 时，流体原子欲穿越界面进入晶格坐位必须克服其近邻流体原子的约束，所需要的激活能为 E_l. 同样，处于界面晶格坐位上的原子欲穿越界面而进入流体，所需要的激活能为 E_c，此二者的激活能之差 $E_c - E_l = \Delta g_v$，这正是一个流体原子转变为晶体原子时的吉布斯自由能的降低值，即生长驱动力 Δg_v. 若界面上原子坐位总数为 N_0，界面的原子间距为 a，原子在晶体和流体中的热振动频率为 γ，这样界面上进入晶格坐位的流体原子

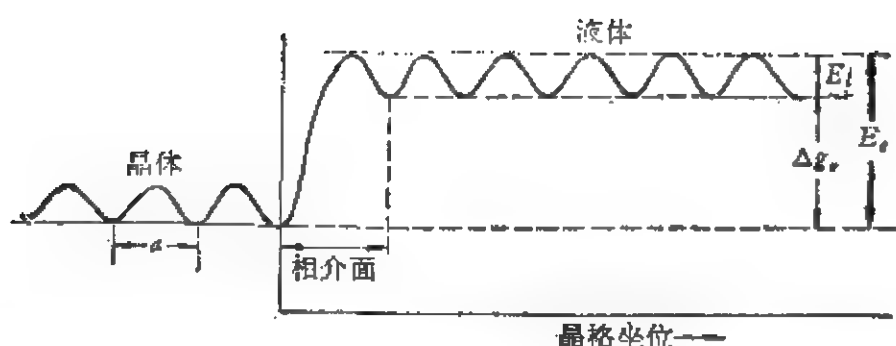


图 9.23 原子在界面晶格坐位附近的平均能量变化.

总数为

$$N_l = N_0 \exp(-E_l/kT). \tag{9.84}$$

单位时间内，界面上离开晶格坐位而进入流体的原子总数为

$$N_c = N_0 \exp(-E_c/kT) = N_0 \exp[-(E_l + \Delta g_v)/kT]. \tag{9.85}$$

于是在单位时间内界面上进入晶格坐位的净原子总数为

$$N = N_l - N_c = N_0 \gamma \exp(-E_l/kT) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta g_v}{kT}\right)\right]. \tag{9.86}$$

当进入界面的净原子总数N等于界面坐位总数N_0，晶体就生长了一个原子间距a，故晶体的法向生长速率为

$$R_n = \frac{N}{N_0} \cdot a = a \cdot \gamma \exp(-E_l/kT)[1 - \exp(-\Delta g_v/kT)]. \tag{9.87}$$

当熔体生长体系温度接近于熔体熔点T_0时，则

$$\Delta g_v \ll kT,$$

而 $\exp(-\Delta g_v/kT) \approx 1 - \Delta g_v/kT$，将它代入式(9.87)，即可求得

$$R_n = a\gamma \exp(-E_l/kT)\left[1 - 1 + \frac{\Delta g_v}{kT}\right]$$

$$= a\gamma \exp(-E_l/kT) \cdot \frac{\Delta g_v}{kT},$$

而

$$\Delta g_v = l_{cl}\frac{\Delta T}{T_0},$$

于是

$$R_n = \frac{a\gamma l_{cl}}{kT \cdot T_0}\exp(-E_l/kT)\Delta T, \tag{9.88}$$

或者

$$R_n = c \cdot \Delta T, \tag{9.88'}$$

式中

$$c = \frac{a\gamma l_{cl}}{kT \cdot T_0}\exp(-E_l/kT),$$

称为动力学常数。

(9.88) 式表明晶体的法向生长速率与熔体的过冷度 ΔT 成线性关系，并预言，即使 ΔT 很小，相应的生长速率也是很大的。

9.8.4 杂质对晶体生长的影响

杂质对晶体生长影响的重要性在于：杂质在实际的晶体生长过程中总是难以避免的，而其影响是多方面的，研究杂质对生长的影响不仅有助于控制单晶的性质，而且在晶体生长机理的研究上也有重要的作用。杂质影响生长机理常与晶体生长动力学的研究紧密地联系在一起。杂质对晶体生长的影响主要有以下几个方面的问题。诸如：(1)对成核；(2)对溶液溶解度；(3)对晶体生长速度；(4)对晶体生长形态；(5)对晶体缺陷与完整性；(6)对晶体性能等的影响。

杂质对晶体生长机制的影响比较复杂，直到现在尚没有统一的理论解释。多数杂质的效应是减慢晶体生长速率，这是因为杂质对台阶运动的阻碍作用，或可解释为台阶上的扭折（Kink）吸附了杂质后即被毒化，不再是生长的活性扭折，由于活性扭折的减少，使得台阶移动速度变慢等。

实际晶体中的杂质分布，不仅在晶体的不同生长锥中具有不同的浓度，即使在某一生长锥中，杂质的分布也是不均匀的，经常

浓集在平行于生长前沿的杂质条纹中，杂质在晶体中分布的不均匀性，不仅和生长条件的不稳定性有关外，还与生长过程的不平衡俘获有联系。杂质的浓度及其扩散速度对晶体生长都有较大的影响。

9.8.5 晶体生长形态

晶体生长形态不仅取决于晶体内部结构和晶体的热力学性质，而且还与晶体生长机制和生长动力学规律等因素相联系。

晶体在自由环境相中生长时，各晶面的生长驱动力是相同的，晶体生长形态取决于各晶面的相对生长速率之比，晶面的显露与隐没在晶体生长过程中是受晶面淘汰规律的支配，一般来说，各晶面竞相生长，快生长面逐渐变小或消失，而慢生长面则显露。

晶体生长形态还与母相中杂质类型有关，杂质的存在会改变晶体的生长习性而导致晶体形态的改变。还与生长的外界条件相联系，例如：晶体在强制生长体系中生长（如提拉法、坩埚下降法、焰熔法等），晶体生长的各向异性受到约束，晶体生长外形多为棒状，这类晶体的质量与其生长界面的形状、稳定性有关。在弯曲的生长界面上有些晶体会出现小晶面，此时，杂质一般浓集于小晶面附近。例如用提拉法从熔体中生长掺钕钇铝石榴石（Nd^{3+}-YAG）晶体时，若晶体沿[111]方向提拉生长，在生长界面上会出现{112}或{110}小晶面，于其附近钕（Nd）浓度相对亦高，如图 9.24 所示。小晶面的出现是晶体生长各向异性的表现。在一定生长界面形状的条件下，一些小晶面就得到显露。尽管晶体在高温熔体中生长，由于受生长体系条件的限制，在晶体生长过程中，虽然我们不能直接观测到生长界面的形态，但可以利用晶体拉脱法和通过对晶体缺陷的研究得到证明。

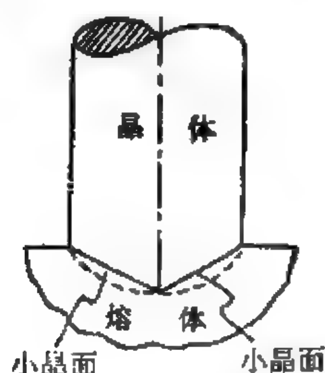


图 9.24 生长界面上出现的小晶面.

§ 9.9 单晶体生长方法

生长单晶体有各种不同的方法，至于采用哪一种方法更合适些，可根据结晶物质的物理化学性质来选择。下面我们仅就利用熔体、溶液、汽相和高温高压等方法生长单晶体作简要的介绍。

9.9.1 从熔体中生长单晶体

从熔体中生长单晶体是最早研究方法之一，也是研究得最为广泛的一种技艺，它对现代科学技术的发展起着关键性的作用。光学、半导体、激光技术、非线性光学等所需要的单晶材料，大多数是从熔体中生长出来的。诸如：碱卤化物晶体、硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)、掺钕钇铝石榴石(Nd^{3+}-YAG)、铌酸锂(LN)、钽酸锂($LiTaO_3$)单晶体等。

当结晶物质的温度高于熔点时，它就熔化为熔体。当熔体的温度低于凝固点时，熔体就转变为结晶固体。因此，晶体从熔体中生长，只涉及到固-液相变过程。熔体生长单晶首先要在熔体中引入籽晶，控制单晶成核，然后在籽晶与熔体相界面上进行相变，使其逐渐长大。为了促进晶体不断长大，在相界面处的熔体必须过冷，而熔体的其余部分则必须处于过热状态，使其不能自发结晶。

从熔体中生长单晶体的最大优点在于：熔体生长速率大多是快于溶液生长。 标准的熔体生长速度范围从1毫米/小时至若干毫米/分，而溶液生长速度范围则从1微米/小时至几个毫米/天，两者数量的差别从10—1000倍。在熔体生长过程中，生长体系的温度分布与热量输运将起着支配作用。另外，杂质分凝效应、相界面的稳定性、流体动力学效应等问题对晶体生长质量均有重要的影响。

从熔体中生长单晶体的典型方法，大致有下述几种。

(1) *提拉法* 提拉法又称丘克拉斯基(Czochralski)方法，这种方法是在熔体生长中应用最广泛的方法，研究的也比较深入和比

较成熟。该方法如图 9.25 所示。

提拉法技术操作要点如下：

(i) 晶体要同成分地熔化而不分解。熔体要适当经过热处理。结晶物质不得与周围环境气氛起反应。

(ii) 籽晶预热，然后将旋转着的籽晶引入熔体，微熔，再缓慢地提拉。

(iii) 降低坩埚温度，不断提拉，使籽晶直径变大(即放肩阶段)。当坩埚温度达到恒定时，晶体直径不变(等径生长阶段)，要建立起满足提拉速度与生长体系的温度梯度及合理的组合条件。

(iv) 当晶体已经生长达到所需要的长度后，升高坩埚温度，使晶体直径减小，直到晶体与熔体拉脱为止，或者将晶体提出，脱离熔体界面。

(v) 晶体退火。

近些年来，由于激光技术的发展，对晶体的质量要求越来越高，从而促进了对提拉法的改进。例如：晶体等径生长的自动控制技术、液封技术和导模等技术的应用。这些技术的应用对改善晶体质量和提高晶体的有效利用率都是很有帮助的。

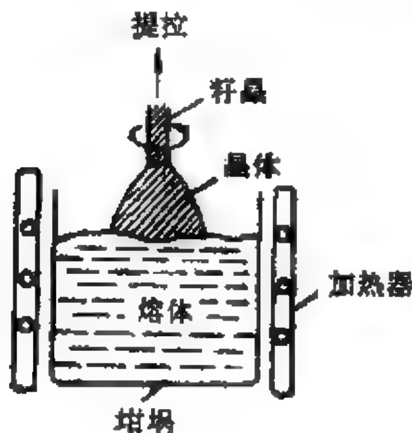


图 9.25 提拉法示意图。

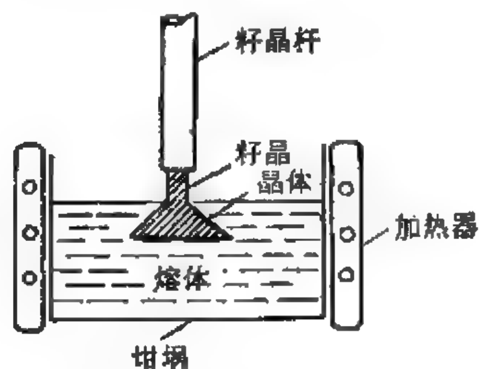


图 9.26 晶体泡生法示意图。

(2) *泡生法* 泡生法又称凯罗泡洛斯 (Kyropoulos) 法，如图 9.26 所示。

这种方法的技术操作要点如下：

(i) 将籽晶浸入盛放于合适坩埚内的熔体中，当籽晶微熔后，然后降低炉温，或者通过冷却籽晶杆的办法，使籽晶附近熔体过冷，晶体开始生长.

(ii) 熔体保持一定的温度，晶体继续生长，当晶体生长到一定大小后，熔体已将耗尽，将晶体提起液面，然后再缓慢降温，使晶体退火.

一般常用这种方法生长碱卤化合物等光学晶体.

(3) **坩埚下降法**　坩埚下降法又称布里奇曼-斯托克巴杰(Bridgman-Stockbarger)法，如图9.27所示.

用这种方法生长晶体的要求如下:

(i) 要有与生长晶体、生长气氛和温度相适应的具有一定几何形状的坩埚容器.

(ii) 加热器能够满足所严格要求的温度梯度.

(iii) 要有符合要求的测温和控温以及坩埚下降设备，有时还需要温度程序化的设备.

(iv) 熔体要事先进行过热处理，然后将温度降低到稍高于熔化温度，使下降坩埚的尖端进入低温区，此刻晶体生长开始，经过

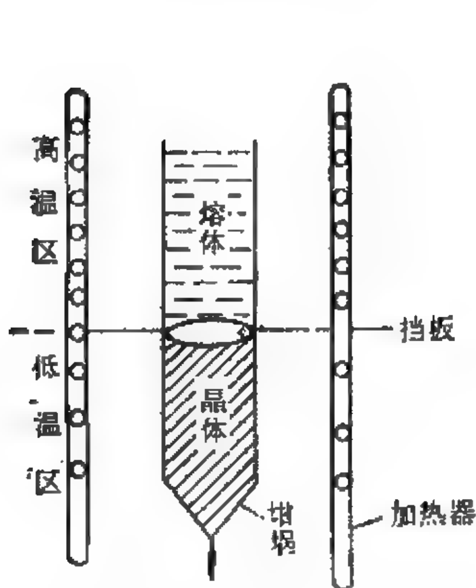


图 9.27　坩埚下降法示意图.

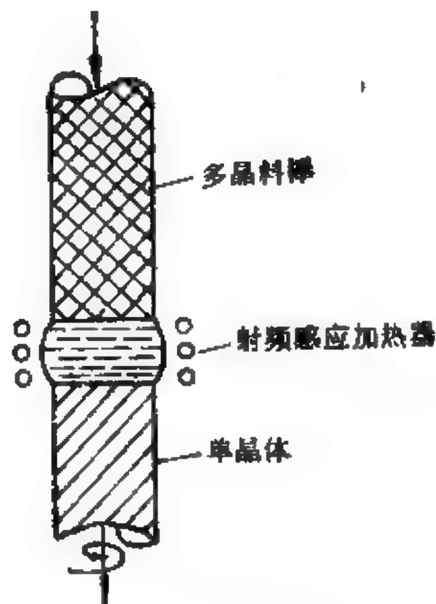


图 9.28　浮区熔化法示意图.

多晶生长淘汰，使在坩埚尖端部分，变为单晶体．然后以维持单晶体的正常生长，随着坩埚通过挡板到低温度区，晶体长大，熔体逐渐减少，直到熔体耗尽，晶体生长结束．晶体在炉内退火后，即可从坩埚中取出．

这种方法操作简便，生长的晶体尺寸也可很大，生长的晶体品种也很多，同时也是培育籽晶的一种常用的方法．

(4) *浮区熔化法*　这种方法的装置原理如图 9.28 所示．

这种方法最大的优点是不需要坩埚，从而避免了坩埚对晶体造成的污染．

由于该方法加热温度不受坩埚熔点的限制，因此可用来生长高熔点的晶体，如钨单晶 (3400℃) 等．一般常用来生长硅单晶．

这种方法的技术操作要点如下：

(i) 将多晶料棒靠紧籽晶．

(ii) 射频感应加热，使造成一个熔化区，开始使籽晶微熔，而后移动感应加热器．

(iii) 将熔化区缓慢地向下移动，单晶逐渐长大，稳定的熔区依靠其表面张力与地心重力来维持．

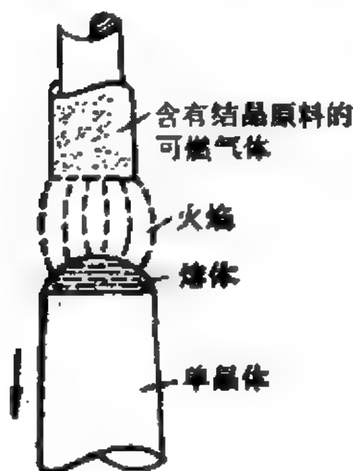


图 9.29　焰熔法示意图．

(5) *焰熔法*　这种方法又称为维尔纳叶 (Verneuil) 法，这种方法的示意图如图 9.29 所示．这种方法的设备以及技术上的安排如下：

(i) 火焰器的精密设计．

(ii) 粉末料的制备与输运．

(iii) 籽晶的制备和选择．

(iv) 晶体生长下降装置．

这种方法不需要坩埚，可广泛地用来生长宝石和一些其他高熔点氧化物晶体．晶体生长速度较快 (10—20 毫米/小时)，在较短时间内，即可生长出较大的晶体，适用于工业化生产．

9.9.2 从溶液中生长单晶体

由两种或两种以上的物质组成的均匀混和物称为溶液，溶液是由溶质和溶剂组成。在这里，我们所指的溶液生长，其中包括低温溶液(如水和重水溶液、凝胶溶液、有机溶剂溶液等)；高温熔液(即熔盐)与热液等生长方法.

(i) 低温溶液生长　从低温溶液(从室温到 75℃ 左右)中生长晶体是一种最古老的方法.

在工业结晶中，从海盐、食糖到各种固体化学试剂等的生产，都采用了这一技术. 工业结晶大多希望能长成具有高纯度和颗粒均匀的多晶体，生长是靠自发成核或放入粉末状晶种来促进生长的.

由于近代科学技术发展的需要，要求从低温溶液中培育出各种高完整性的大单晶.

从低温溶液中培育单晶的最显著的优点在于如下几点:

(i) 晶体可以在远低于熔点温度的条件下生长，可用加热器和培育容器易于选择.

(ii) 容易生成大块的均匀性好的晶体.

(iii) 所生长出的晶体外形完整，同时可用肉眼观察晶体生长全过程，这对研究晶体生长形态与动力学提供了方便的条件.

当然，从低温溶液中培育单晶，也存在着如下的主要缺点:

(i) 溶液的组成较多，溶液中的杂质总是不可避免，因此影响晶体生长的因素较复杂.

(ii) 晶体生长速度慢，因此单晶生长的周期长.

(iii) 从水或重水溶液中生长出的晶体易于潮解，而且使用温度范围亦窄.

从低温溶液中生长单晶的最关键因素是控制溶液的过饱和度，晶体只有在稳定的过饱和溶液中生长才能确保晶体质量.

单晶生长方法与生长温度区间的选择是根据结晶物质的溶解度及其温度系数来决定的. 例如：若结晶物质的溶解度及其温度系数均较大时，就可采用降温法. 若结晶物质的溶解度大小为一般，

但其温度系数很小或为负值，则要采用恒温蒸发法．若结晶物质的溶解度很小（难溶盐），就可采用凝胶法．

1．降温法． 降温法是从溶液中培育单晶的一种最常用的方法．降温法的关键问题是在晶体生长的全过程中要求严格控制温度，并按照一定程序降温，使其溶液始终处在亚稳相，并维持适宜的过饱和度来促成晶体的正常生长．

降温法生长晶体装置如图 9.30 所示．

降温法生长晶体的操作技术要点如下：

(i) 配制适量溶液，测定溶液的饱和点与 pH 值．

(ii) 将溶液过热处理 2—3 小时，以便提高溶液的稳定性．

(iii) 预热晶种，在装槽下种时，使晶种微溶．

(iv) 根据溶解度曲线，按照降温程序降温，逐步使晶种恢复几何外形，然后使晶体正常生长．

(v) 当晶体生长到一定温度时，抽出溶液，再缓慢地将温度降至室温，取出晶体，放进干燥器中保存．

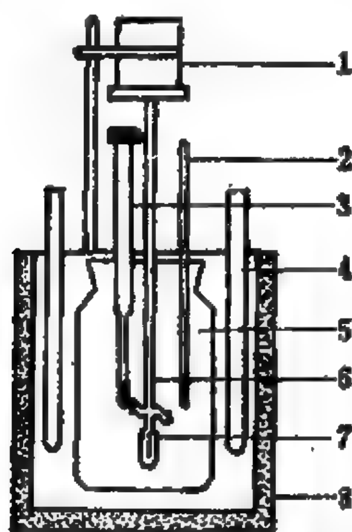


图 9.30 降温法生长晶体装置示意图．图中：1.搅拌马达；2.温度计；3.接触温度计(控温)；4.加热器；5.育晶器；6.掣晶杆；7.晶体；8.绝缘层外壳．

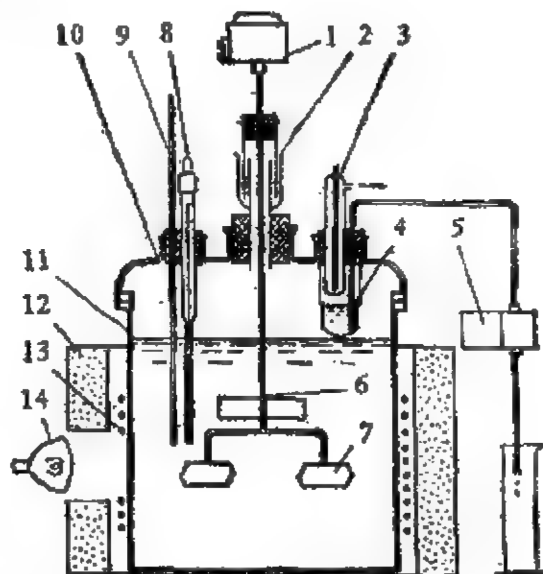


图 9.31 蒸发法育晶装置示意图．图中：1.转晶电机；2.水封；3.冷凝管；4.冷凝水收集器；5.自动取水器；6.掣晶杆；7.晶体；8.导电表；9.温度计；10.育晶器盖；11.育晶器；12.保温层；13.护丝；14.自控热加器．

2. 蒸发法．蒸发法生长晶体的基本原理是将溶剂不断地蒸发移出，以保持溶液处于过饱和状态，用控制蒸发量的多少来维持溶液的过饱和度．蒸发法生长晶体的装置与降温法的近似，只不过增加了冷凝回收溶剂的部分装置，见图 9.31．

这种方法的技术操作要点大致与降温法的相同，不同之处在于：根据流出的冷凝水量（蒸发量）来观测晶体正常生长的情况，随着晶体的长大，要求取水量逐渐增多，通过调整晶体生长温度来达到这个目的．

3. 凝胶法．凝胶法生长晶体就是以凝胶作为扩散和支持介质，晶体借助在水溶液（或有机溶剂）中的化学反应生长．凝胶法生长装置见图 9.32．

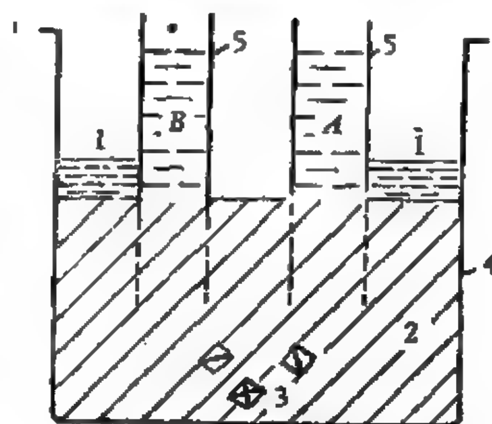


图 9.32　凝胶法育晶装置示意图．
图中：1.水；2.凝胶；3.晶体；4.容器；5.玻璃管．
A，B 为两种不同的生长液．

凝胶法生长晶体的特点如下：

(i) 凝胶的配制，凝胶的密度大小和稳定性对生长晶体起到关键性的作用．

(ii) 当 A，B 两种生长液同时向凝胶介质中扩散时，扩散的结果，进行复分解反应或其他类型的反应，自发成核，多核生长．

(iii) 晶体是在柔软而多孔的凝胶骨架中生长，有自由发育的适宜条件．

(iv) 晶体是在静止环境中靠扩散生长，没有对流与湍流的影响，这有利于完整性好的晶体生长．

(v) 晶体在室温或近室温条件下生长，温度易于控制，副反应减少．如欲生长出较大尺寸的晶体（厘米级），则必须严格控制成核．

(vi) 用凝胶法研究新晶体材料和培育籽晶是一种理想的简便方法．

(vii) 这种方法设备简单，可根据不同类型反应来采用不同的

设备.

(2) 高温熔液生长　高温熔液（约在 300℃ 以上）法生长晶体，十分类似于低温溶液法生长晶体，它是将晶体的原成分在高温下熔解于助熔剂中，以形成均匀的饱和熔液，晶体是在过饱和熔液中生长。

高温熔液法生长晶体，有它的优点，例如：

(i) 这种方法适用性强，几乎对所有的晶体材料都能找到一些适当的助熔剂来进行晶体生长。

(ii) 许多难熔的化合物或在熔点较易挥发的晶体材料，可选取适当的助熔剂来进行晶体生长，而选择助熔剂是个重要的关键，要求它不与生长晶体原料起化合作用。

(iii) 设备较简单，坩埚、单晶炉热源和控温装置等均属于一般要求的装置.

高温熔液生长晶体的缺点如下：

(i) 晶体生长速度较慢，晶体生长周期较长。

(ii) 在晶体生长过程中，不易观察生长现象.

(iii) 许多助熔剂往往带有毒性，有害人身健康。

(iv) 一般所生长出来的晶体，其尺寸较小。

现简要地阐明如下几种较典型的方法：

1. 高温熔液蒸发法. 五磷酸钕（NdP_5O_{14}）晶体是从高温磷酸溶液中生长。磷酸体系在高温下的反应较为复杂，其聚合反应为



$$nH_3PO_4 \xrightarrow{\text{加热}} H_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n-1)H_2O\uparrow .$$

各种聚合酸的比例是随温度和脱水速率的变化而变化.

五磷酸钕（NdP_5O_{14}，简称 NdPP）晶体生长的形成机制，可能是



$$nH_4P_2O_7 + NdP_5O_{14} \xrightarrow{>260℃} 2(HPO_3)_n + NdP_5O_{14} + nH_2O\uparrow .$$

五磷酸钕在焦磷酸（$H_4P_2O_7$）中有较大的溶解度，所以不会从溶液中析出 NdPP 晶体，只有当温度升高或等温蒸发，使其水份不断蒸发，焦磷酸发生聚合而降低含量时，才有可能导致溶液过饱和，进而使晶体生长. 因此，在生长晶体时，严格地控制水的蒸发

速率，将是整个晶体生长过程的关键所在。

五磷酸钕晶体生长装置如图 9.33 所示。

2. 温度梯度传输法。温度梯度传输法的生长装置如图 9.34 所示。

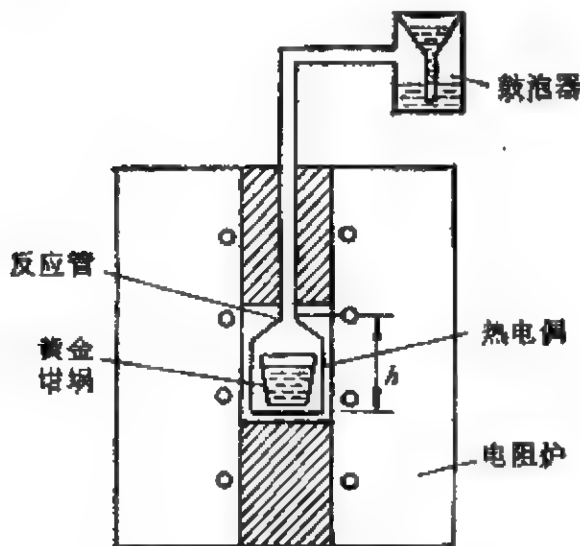


图 9.33 五磷酸钕(NdPP)晶体生长装置示意图.

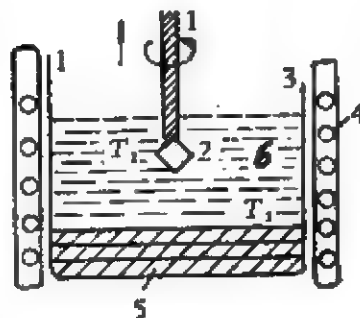


图 9.34 温度梯度传输法生长装置示意图.
图中：1.籽晶杆；2.晶体；3.坩埚；4.加热器；5.多晶原料；6.熔液. $T_1 > T_2$.

这种方法的操作技术要点如下：

(i) 选择适当的助熔剂。

(ii) 引入一个正在旋转的籽晶与过量的多晶原料相接触的饱和熔液中。

(iii) 调整温度，使原料处在坩埚底部高温区 (T_1)，熔解于助熔剂中，使成饱和熔液，再通过对流传热输运到坩埚顶部的熔液低温区(T_2)，成为过饱和熔液，籽晶开始生长，同时要求在晶体生长过程中，晶体的提拉速度始终使晶体保持在熔液界面的恒定位置.

当晶体的比重比熔液小时，采用籽晶提拉温度梯度输运法，这就需要采用特殊的育晶装置，如图 9.35 所示。

3. 无籽晶旋转坩埚生长法(见图 9.36)。这种方法的操作技术要点如下：

(i) 配制熔液。

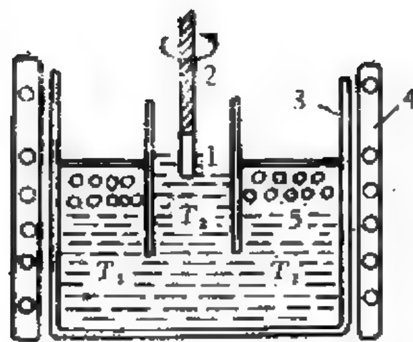


图 9.35 籽晶提拉温度梯度输运法示意图.
图中：1.晶体；2.籽晶杆；3.坩埚；4.加热器；5.多晶原料. $T_1>T_2$.

(ii) 用不同速度来旋转坩埚(单向或双向旋转).

(iii) 通水冷却或通气冷却.

(iv) 晶体在坩埚底部成核,然后使其生长.

(v) 晶体生长结束时，通过炉外枢轴来翻转坩埚，将熔液倒出。

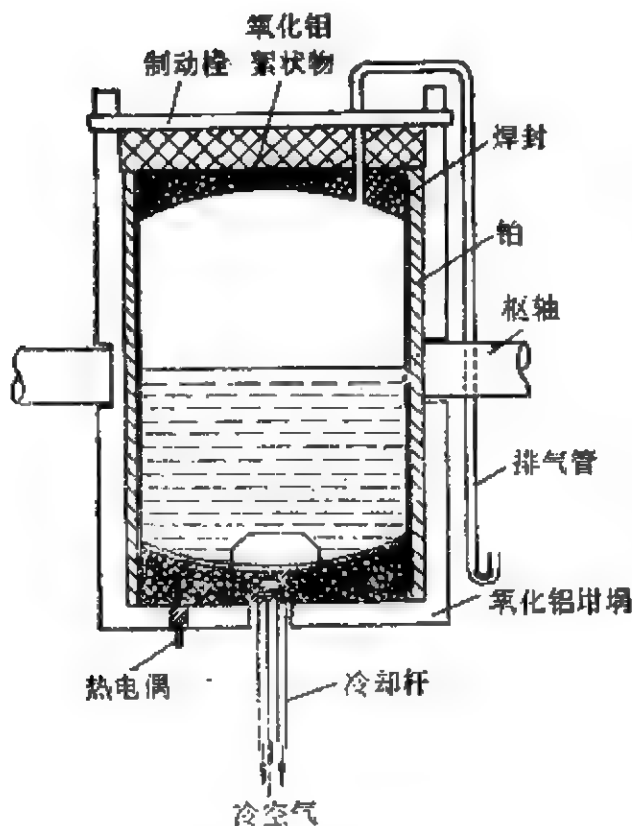


图 9.36 无籽晶旋转坩埚生长装置示意图.

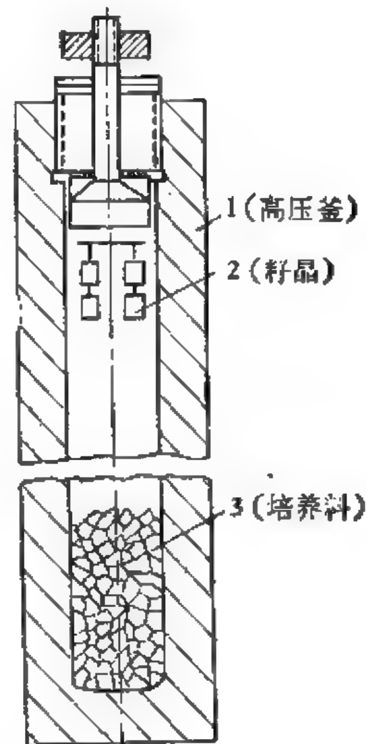


图 9.37 热液法生长晶体主要装置示意图.

(vi) 炉温冷却到室温以后，再把晶体取出来.

(3) 热液生长　热液法又称水热法. 晶体的热液生长是一种在高温高压下过饱和溶液中进行结晶的方法.

第二次世界大战以后，用这种方法培育水晶得到成功，从而使热液生长技术得到肯定与发展，目前，在世界范围内，一些科学技术先进的国家已采用这种方法进行工业化批量生产水晶. 该方法还可以生长刚玉、方解石、磷酸铝、磷酸钛氧钾 ($KTiOPO_4$) 以及一系列硅酸盐、钨酸盐等晶体.

用水热法生长晶体的关键设备是高压釜，如图 9.37 所示.

晶体生长的效果与高压釜有直接关系. 由于高压釜是在高温高压下工作，并同酸、碱等腐蚀溶剂相接触，所以要求高压釜的材料耐腐蚀和具有良好的高温机械性能、釜体密封结构要可靠简单，便于启拆.

晶体在高压釜中的生长温度从 150—1100℃，压力从几十个大气压到 10,000 大气压，因此，根据所要生长晶体的情况，而选用制作高压釜用的合金钢材. 高压釜中的压力取决于溶剂的装满度、釜内的温度等.

热液法培育晶体所使用的溶剂，视要生长的晶体而定. 所选用的溶剂对结晶物质来讲，同低温溶液法的一样，不仅要有比较大的溶解度，而且还要求足够大的溶解度温度系数，并能与结晶物质形成络合物等.

热液法操作技术要点如下:

(i) 装釜. 将结晶养料放在高压釜较热的底部（溶解区），而籽晶悬挂在温度较低的高压釜的上部（生长区），釜内填充一定装满度的溶剂介质.

(ii) 晶体生长. 由于釜内上下部分的溶液之间存在着一定的温度差，所以釜内溶液产生强烈地对流，从而将高温区的饱和溶液带到籽晶区后，便形成过饱和溶液，致使籽晶生长，溶液过饱和度大小取决于溶解区与籽晶生长区的温度差以及结晶物质的溶解度的温度系数等因素，而釜内过饱和溶液浓度的分布主要是取决于

对流强烈的程度，通过冷却析出部分溶质的溶液又流向下部，变成不饱和而又溶解培养料，如此循环往复，使晶体不断地继续生长。

(iii) 拆釜．当晶体长成后，缓慢地将温度降至室温，拆开高压釜，然后将晶体取出。

9.9.3 从汽相中生长单晶体

汽相生长可分为单组分体系和多组分体系生长两种。

(1) 单组分汽相生长　单组分汽相生长的必要条件是，汽相要具备足够高的蒸汽压，而蒸汽压与升华热的关系可近似地利用克劳修斯-克拉珀龙（Clausius-Clapeyron）公式来表示，即

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{9.89}$$

式中，P 为汽相的蒸汽压，ΔH 为升华热，T 为绝对温度，R 为理想气体常数。

一般，单组分的蒸汽压不够大，生长较大尺寸的晶体存在着困难，因此，利用单组分汽相生长单晶的应用范围有限。

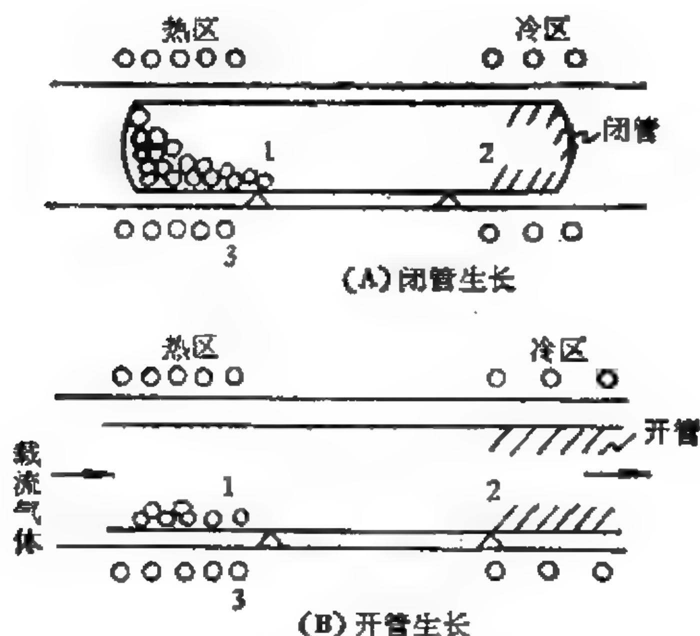


图 9.38　升华-凝结生长装置示意图．
图中：1.结晶原料；　2.晶体；　3.加热器．

单组分升华-凝结生长，一般所采用的生长设备有两种，即闭管生长体系与开管生长体系，如图 9.38 所示。

利用单组分汽相生长所生长出来的晶体，其中有工艺价值的晶体是：碳化硅（SiC）、硫化镉（CdS）、硫化锌（ZnS）等晶体，所生长的晶体大都为针状、片状的单晶体。

（2）**多组分汽相生长**　多组分汽相生长一般地多用于外延薄膜生长。外延生长是指一种晶体浮生在另一种晶体上，浮生晶体与衬底晶体存在着结构相似的晶体学低指数面，晶体是在结构匹配的界面上生长的，称为配向浮生。外延生长可分为同质外延与异质外延两种。单晶硅片在被还原分解的硅化物蒸气中生长，称为同质外延。钆镓石榴石（GGG）等作衬底在被还原分解的硅化物蒸气中生长，称为异质外延。

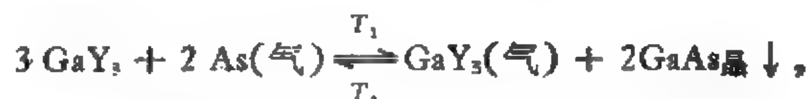
多组分汽相生长装置，一般也分为两种生长体系，即开管生长体系与闭管生长体系。硅外延生长一般多用开管生长体系，常用纯氢气还原硅的卤化物进行生长，即



$$SiH_{4-x}Y_x + (x-2)H_2 \xrightarrow[\text{加热}]{} Si_{晶}\downarrow + xHY_{气}\uparrow,$$

这里，Y 为卤素元素，x 值为 1—4。

生长砷化镓（GaAs）、磷砷化镓（$GaAs_xP_{1-x}$）、磷化镓（GaP）等外延薄膜，可用闭管生长体系，例如：生长砷化镓外延薄膜，在生长体系中的主要反应为



$$3\,GaY_3 + 2\,As(气) \underset{T_1}{\overset{T_1}{\rightleftharpoons}} GaY_3(气) + 2GaAs_{晶}\downarrow,$$

这里，Y 为卤素元素，$T_2 > T_1$。

一般来讲，在开管生长体系中的化学反应多是不可逆的，但在闭管生长体系中的化学反应则大多为可逆的。

外延单晶薄膜不仅可从汽相中生长，也可以从液相中生长。汽相和液相外延薄膜现已广泛地用于电子仪器、磁性记忆装置和集成光学等方面的工作元件上，并日益发挥出重要作用。

9.9.4 高温高压法

金刚石与石墨属于碳的两种同素异构体．晶体结构决定其性质，由于金刚石与石墨的结构不同，性质亦大不相同．金刚石是超硬材料，而石墨极软，因此两者的用途大不相同．通过相变可使石墨转变为金刚石．

金刚石分为天然金刚石与人造金刚石两类．天然金刚石矿床和储量并不丰富，富矿中金刚石的含量最多也只不过是几万分之一，而且开采又十分困难．

自从 1954 年美国通用电气公司人工合成金刚石成功以后的三十多年来，人工合成金刚石发展十分迅速，产量持续上升，质量也不断提高，逐步形成了工业化，但人造金刚石要全面代替天然金刚石，必须解决大颗粒金刚石生长问题．

人造金刚的方法，主要随所使用的压力、温度条件不同而异，一般分为静压法、动压法和低压法等三种．

静压法是采用特制的容器，使非金刚石结构碳直接转变或通过熔媒反应得到金刚石，一般工作压力达 60—70 千巴，温度达 2000—2500℃．动压法是利用动态冲击波技术，可使石墨直接转变成金刚石，动态冲击波由烈性炸药、强放电和高速碰撞等瞬时产生的，一般可达到几百千巴到几千千巴．低压法是在金刚石相图的亚稳区进行外延生长的一种方法，这种方法是以气态含碳物质作碳源的生长金刚石技术，是把甲烷、乙烷、丙烷、丙酮等气体在 1000℃ 左右和分压在 0.1—1 毫米水银柱高的范围内，使分解出的碳沉淀在金刚石晶种上，并外延生长金刚石．

用高温高压法，还可生长其他类型的超硬材料，典型的例子是立方氮化硼（BN），它的性质与C元素构成的金刚石类似．根据电子结构的相似性，有可能人工合成出 BeB_2，B_3F，B_4C_5，B_9N，LiBC，BC_2N，BCN，BeB_3N，$Li_2B_5N_3$，$Li_3B_3C_5$，… 等超硬晶体，现苏联等国家正开展这类超硬晶体的研制．

参 考 文 献

[1] 张克从、张乐潓主编，晶体生长，科学出版社 (1981).

[2] 闵乃本著，晶体生长的物理基础，上海科技出版社 (1982).

[3] 仲维卓等著，人工晶体，科学出版社 (1983).

[4] R. A 劳迪斯著、刘光照译，单晶生长，科学出版社 (1979).

[5] 《人工晶体》编辑部主编，晶体生长理论专集，北京《人工晶体》编辑部出版(1981)

[6] 大川章哉著，结晶成长 应用物理学选书 2，裳华房 (1977).

[7] J. C. Brice, The Growth of Crystals from Liquids, North-Holland Publishing Compang-Amsterdam, London (1973).

[8] Briam R. Pamplin, Crystal Growth, Second Edition, Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Paris, Frankfurt (1980).

[9] J. W. Mullin, Crystallization, Buttesworths, London (1961).

[10] C. H. L. Goodman, Crystal Growth Theory and Techniques, Vol. 1-2 Plenam Press, New York, and London (1974, 1978).

[11] P. Hartman, Crystals Growth An Introduction, North-Holland (1973).

[12] J. J. Gilman, The Art and Science of Growing Crsytals, Wiley (1963).

[13] R. H. Dormus B. W. Roberts and D. Turnbull, Growth and Perfection of Crystals, Wiley (1958).

[14] H. Buckley, Crystal Growth, Wiley (1951).

[15] R. Ueda and J. B. Mullin, Crystal Growth and Characterization, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York (1975).

[16] D. T. Tritton, Physical Fluid Dynamics, Van Nostrand Reinhold (1977).

[17] K. A. Jackson, Liquid Metals and Solidification, Asm. (1958).

[18] Proceedinrs of ICCC-5, *J. Crystal Growth*, 42(1977).

[19] B. Chalmers, Principles of Solidification, Wiley (1964).

[20] J. W. Mathews, Epitaxial Growth, Academic (1975).

[21] Б. К. Вайнштейн, Современная Кристаллография этом Образования Кристаллов Издательство, «НАУКА» МОСКВА (1979).

第十章　晶体的力学、热学、电学、磁学和声学性质

自古以来晶体的物理性质一直为科学家们所注意．随着科学技术的发展，特别是近二、三十年来，晶体物理已从纯学院式的研究进入广泛科学技术应用研究的阶段．晶体物理性质无论是在无线电电子、激光与非线性光学、红外、空间科学，还是在其它科学技术领域中都得到了广泛的应用，特别是利用晶体的物理性质所制成的元器件已广泛应用国防、科研、工农业等各方面．例如在无线电工程技术中，利用晶体的压电性质已制造出换能器、标准谐振器、滤波器等；在激光技术中，利用晶体的电光性质已制造出光调制器、Q 开关、偏转器等；在近代光学技术中，利用晶体的非线性光学性质已研制出倍频器、光调频、参量振荡器等；在红外技术中，利用晶体的热释电性质已制造出红外光探测器、摄象管等．总之，晶体物理性质的应用越来越广泛，研究也越来越深入．这就更显示出研究晶体物理性质的重要性和必要性．

在本章和下一章中，我们将着重阐述晶体的各种宏观物理性质，即由光、电、磁、力、热等所引起的各种物理效应．任何宏观效应都是微观结构的反映，晶体的宏观物理性质必然取决于组成晶体的质点(原子、离子或分子)的性质及其排列(晶体结构)，因此，晶体宏观物理性质的共同特点是各向异性和对称性．为了描述晶体的物理性质，既表现出它们的各向异性，又表现出它们的对称性，最简单的数学方法是采用张量方法．因此，在本章我们首先介绍有关张量的基本知识，然后从热力学的观点扼要地阐明各种物理效应之间的关系，最后在本章及下一章中分别阐述晶体的力学、电学、磁学、声学、光学、电光和非线性光学等性质，这样，不仅能够加深对晶体的认识，而且为探索新功能晶体材料提供必要的基础

知识。

§ 10.1 张量基础知识

10.1.1 张量的定义

在物理学中，经常遇到标量、矢量和张量这样一些物理量. 标量与方向无关，如物体的温度、密度、比热等等都是标量，用一个简单的数字就可以完全表示出它们的大小；矢量是与方向有关系的物理量，它们不仅有大小，而且具有一定的方向，如电场强度、电位移、温度梯度等都是矢量，矢量常用黑体字母或上方带箭头的字母表示， 例如电场强度可表示为 $\mathbf{E}$ 或 $\vec{E}$. 矢量又可用直角坐标系 (X_1, X_2, X_3) 中三个坐标轴上的分量来决定它的大小和方向，于是 $\mathbf{E}$ 就可写成

$$\mathbf{E} = [E_1, E_2, E_3], \tag{10.1}$$

或

$$\mathbf{E} = E_i \ (i = 1,2,3),$$

式中字母的下标 1,2,3 分别代表 X_1, X_2, X_3 轴.

张量远比标量和矢量复杂，它的每一个分量将与二个或三个以上的方向有关，而且在坐标系变换时，必须根据一定的变换定律进行变换. 现以介电常数张量为例加以说明.

在各向同性介质中，电场强度矢量 $\mathbf{E}$ 和电位移矢量 $\mathbf{D}$ 的方向永远保持一致，在电场强度不太高的情况下，$\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{D}$ 成线性关系，因此，它们之间的关系可直接写成

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \tag{10.2}$$

式中 ε 为介电常数. 然而在各向异性的晶体介质中，$\mathbf{D}$ 与 $\mathbf{E}$ 的方向经常不一致，因此，$\mathbf{D}$ 在三个坐标轴上的分量都与 $\mathbf{E}$ 的三个分量相关，因此，$\mathbf{D}$ 的分量可写为

$$\begin{aligned} D_1 &= \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3, \\ D_2 &= \varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3, \\ D_3 &= \varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3. \end{aligned} \tag{10.3}$$

如果将该方程中的系数提出来，写成一个方形表为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \tag{10.4}$$

则这个方形表就是一个二阶张量．它有九个分量，每一个分量都与两个方向相关．例如，ε_{11} 仅表示在 X_1 方向加电场 E_1 与在 X_1 方向上产生的电位移 D_1 之间的比例系数；ε_{32} 则表示在 X_2 方向加电场 E_2 与在 X_3 方向上产生的电位移 D_3 之间的比例系数．其他的可以此类推，以解释各个分量的物理意义．

式(10.3)还可以用综合下标 i,j 来表示，即

$$D_i = \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} E_j \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{10.5}$$

在不引起误解的情况下，常常去掉求和号，但要引入一个求和规则，即当在某一项中有重复出现的下标时，则自动按该下标求和，那么式(10.5)就可改写为

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \qquad (i, j = 1, 2, 3). \tag{10.6}$$

该式可以按 j 展开，则

$$D_i = \varepsilon_{i1} E_1 + \varepsilon_{i2} E_2 + \varepsilon_{i3} E_3,$$

进而可写出 D_i 的三个分量，如同式(10.3)．

以上例子可以说明，在各向异性介质中，任何两个相互作用的矢量之间的线性比例系数都形成二阶张量．上述二阶张量 $[\varepsilon_{ij}]$ 就是描述晶体的介电性质．描述晶体物理性质的二阶张量有许多，例如介质极化率张量、磁化率张量、电导率张量等等．

如果用 $\mathbf{P}$ 和 $\mathbf{q}$ 来代表在各向异性介质中线性相关的两个矢量，$[T]$ 代表它们之间的比例系数，则可写成

$$\mathbf{P}_i = T_{ij} \mathbf{q}_j \qquad (i, j = 1, 2, 3), \tag{10.7}$$

该式的展开式为

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= T_{11}\mathbf{q}_1 + T_{12}\mathbf{q}_2 + T_{13}\mathbf{q}_3, \\ \mathbf{P}_2 &= T_{21}\mathbf{q}_1 + T_{22}\mathbf{q}_2 + T_{23}\mathbf{q}_3, \\ \mathbf{P}_3 &= T_{31}\mathbf{q}_1 + T_{32}\mathbf{q}_2 + T_{33}\mathbf{q}_3. \end{aligned} \tag{10.8}$$

特别需要指出的是，用什么字母代表式(10.7)中的下标并不重要，重要的是重复下标的位置，因为在一般情况下，$T_{ij} \neq T_{ji}$。如果 $T_{ij} = T_{ji}$，则二阶张量是对称的，称为对称二阶张量。对于具体的晶体物理性质，T_{ij} 是否是对称的，需要用热力学方法或其它方法来加以证明。

在各向异性介质中，如果一个矢量与一个二阶张量存在线性关系，则它们之间的比例系数便形成三阶张量。例如，应力 σ 为二阶张量，σ_{ij} 有 9 个分量，通过压电效应产生的极化强度 $\mathbf{P}$ 为矢量，它有三个分量。在一级近似的情况，$\mathbf{P}$ 的每一个分量将与 σ_{ij} 的九个分量存在线性关系，如果用 d 表示它们之间的线性系数，则可写成

$$
\begin{aligned}
P_1 &= d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} \\
&\quad + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33}, \\
P_2 &= d_{211}\sigma_{11} + d_{212}\sigma_{12} + d_{213}\sigma_{13} + d_{221}\sigma_{21} + d_{222}\sigma_{22} + d_{223}\sigma_{23} \\
&\quad + d_{231}\sigma_{31} + d_{232}\sigma_{32} + d_{233}\sigma_{33}, \\
P_3 &= d_{311}\sigma_{11} + d_{312}\sigma_{12} + d_{313}\sigma_{13} + d_{321}\sigma_{21} + d_{322}\sigma_{22} + d_{323}\sigma_{23} \\
&\quad + d_{331}\sigma_{31} + d_{332}\sigma_{32} + d_{333}\sigma_{33}.
\end{aligned}
\tag{10.9}
$$

用综合下标 i, j, k，来代表 1，2，3 时，则式(10.9)可简写为

$$
P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \qquad (i, j, k = 1, 2, 3), \tag{10.10}
$$

d_{ijk} 就是三阶张量，它具有 27 个分量。每一个分量将与三个方向相关。

如果两个二阶张量线性相关，则它们之间的比例系数将形成四阶张量，例如，应力 σ 和应变 S 都是具有九个分量的二阶张量，它们的每一个分量将与另一个张量的九个分量线性相关。如果我们写出 S 的每一个分量，用 s 表示它们之间的比例系数，则

$$
\begin{aligned}
S_{11} &= s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22} + s_{1123}\sigma_{23} \\
&\quad + s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33}, \\
S_{12} &= s_{1211}\sigma_{11} + s_{1212}\sigma_{12} + s_{1213}\sigma_{13} + s_{1221}\sigma_{21} + s_{1222}\sigma_{22} \\
&\quad + s_{1223}\sigma_{23} + s_{1231}\sigma_{31} + s_{1232}\sigma_{32} + s_{1233}\sigma_{33}, \\
&\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots,
\end{aligned}
\tag{10.11}
$$

$$S_{23} = s_{2311}\sigma_{11} + s_{2312}\sigma_{12} + s_{2313}\sigma_{13} + s_{2321}\sigma_{21} + s_{2322}\sigma_{22}$$
$$+ s_{2323}\sigma_{23} + s_{2331}\sigma_{31} + s_{2332}\sigma_{32} + s_{2333}\sigma_{33},$$
$$\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots,$$

以此类推，就可写出 S 的九个分量的表达式。如果用综合下标 i，j，k，l 来代表 1，2，3，则式(10.11)可写为

$$S_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3). \qquad (10.12)$$

由此可见，式(10.11)共包含九个方程，每个方程有九个系数，因此，s_{ijkl} 共有 $9\times9 = 81$ 个分量，这 81 个分量就是四阶张量的分量，s_{ijkl} 称为弹性柔顺常数张量。

用上述方法我们就可以确定其它高阶张量。综上所述，二阶张量有两个下标，9 个分量；三阶张量有三个下标，27 个分量；四阶张量有四个下标，81 个分量。因此，下标的数目等于张量的阶。按此规律，标量和矢量也可归于张量的范畴。那么，标量无下标，就称为零阶张量，仅有一个分量；矢量有一个下标，三个分量，称为一阶张量。

10.1.2 张量的变换定律

在物理学中，并不是所有与方向有关的物理量都可以归为张量。例如，晶体的折射率有两个下标，也有九个分量，但它不是二阶张量，因为它不遵守张量的变换定律，更重要的是，在坐标系发生改变时(在这里主要是指正交变换)，晶体物理性质本身是不变的，但描述该性质的张量的分量将发生变化，而且新坐标系中的分量必然与旧坐标系中的分量存在固定的联系，因此，有必要研究一下张量的变换定律。

(1) 坐标变换　由初等几何学可知，具有相同原点、且轴比例不变的直角坐标系之间的变换称为正交变换。假定用 X_1，X_2，X_3 表示旧坐标系，X_1'，X_2'，X_3' 表示一个新坐标系，则新坐标轴的轴长为

$$X_1' = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3,$$
$$X_2' = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3, \qquad (10.13)$$

$$X_3' = a_{31}X_1 + a_{32}X_2 + a_{33}X_3,$$

式中 a_{ij} 为新旧坐标轴之间夹角的方向余弦，即 $a_{11} = \cos\widehat{X_1'X_1}$，$a_{12} = \cos\widehat{X_1'X_2}$，$a_{13} = \cos\widehat{X_1'X_3}$，其余的 a_{ij} 值可以此类推。如果用综合下标写出时，则式(10.13)可改写为

$$X_i' = a_{ij}X_j \qquad (i,j = 1,2,3),$$

式中

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}. \tag{10.14}$$

如果前一种变换称为正变换的话，则后一种称为逆变换，a_{ij} 与 a_{ji} 就互为逆矩阵。根据矩阵的性质，如果 A 与 $\bar{A}$ 互为逆矩阵，则 $A\bar{A} = 1$，而且 $a_{ij} \neq a_{ji}$（当 $i \neq j$ 时）。

正交变换矩阵的九个分量之间不是独立的，它们必须满足正交变换规则，即

$$\begin{aligned} a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1, \\ a_{21}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2 = 1, \\ a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 = 1, \end{aligned} \tag{10.15}$$

或写成综合形式

$$a_{ik}a_{jk} = 1 \qquad (i = j, k = 1,2,3), \tag{10.16}$$

$$\begin{aligned} a_{21}a_{31} + a_{22}a_{32} + a_{23}a_{33} = 0, \\ a_{31}a_{11} + a_{32}a_{12} + a_{33}a_{13} = 0, \\ a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23} = 0, \end{aligned} \tag{10.17}$$

或写成综合形式

$$a_{ik}a_{jk} = 0 \qquad (i \neq j, k = 1,2,3). \tag{10.18}$$

方程(10.15)和(10.17)就是正交关系式，或称为正交变换定则。如果引入了一个单位矩阵 δ_{ij}

$$\delta_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

或写成

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j, \end{cases} \quad (i, j = 1,2,3) \qquad (10.19)$$

则式(10.16)和(10.18)可综合写成如下方程:

$$a_{ik}a_{jk} = \delta_{ij} \qquad (i,j,k = 1,2,3) \qquad (10.20)$$

（2） 矢量变换定律　假定矢量 **P** 在旧坐标系 (X_1, X_2, X_3) 中有三个分量 P_1、P_2、P_3，在新坐标系 (X'_1, X'_2, X'_3) 中有三个分量 P'_1、P'_2、P'_3 (图 10.1)。P'_1 显然是 P_1、P_2、P_3 在 X'_1 轴上的投影之和,因此,有

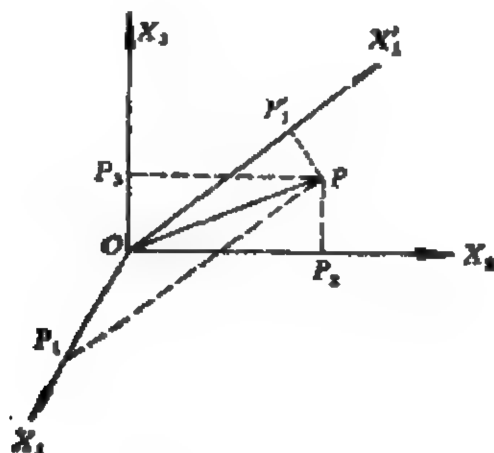


图 10.1　矢量变换.

$$P'_1 = P_1 \cos \widehat{X'_1X_1} + P_2 \cos \widehat{X'_2X_2} + P_3 \cos \widehat{X'_3X_3}$$

或写成

$$P'_1 = a_{11}P_1 + a_{12}P_2 + a_{13}P_3.$$

同理,可写出

$$P'_2 = a_{21}P_1 + a_{22}P_2 + a_{23}P_3,$$

$$P'_3 = a_{31}P_1 + a_{32}P_2 + a_{33}P_3.$$

用综合下标可写成

$$P'_i = a_{ij}P_j \qquad (i, j = 1, 2, 3), \qquad (10.21)$$

这就是矢量(一阶张量)的正变换定律。如果用新坐标系的分量来表示旧坐标系的分量,不难写出

$$P_i = a_{ji}P'_j \qquad (i,j=1,2,3), \tag{10.22}$$

这就是矢量的逆变换定律。显然 a_{ij} 和 a_{ji} 也恰是坐标交换矩阵，并且互为逆矩阵。

(3) 二阶张量变换定律　根据方程式(10.7)，在旧坐标系中

$$P_i = T_{ij}q_j,$$

但在新坐标系中，这种关系仍保持不变，而张量 T_{ij} 的分量将发生变化，因此写成

$$P'_i = T'_{ij}q'_j, \tag{10.23}$$

式中 T'_{ij} 为新坐标中的二阶张量。根据矢量变换定律

$$P'_i = a_{ik}P_k. \tag{10.24}$$

将方程(10.7)中的下标符号 i 更换成 k，j 更换成 l，代入式(10.24)，则

$$P'_i = a_{ik}T_{kl}q_l. \tag{10.25}$$

根据矢量的逆变换定律，有

$$q_l = a_{jl}q'_j,$$

代入式(10.25)，则得

$$P'_i = a_{ik}T_{kl}a_{jl}q'_j = a_{ik}a_{jl}T_{kl}q'_j. \tag{10.26}$$

比较式(10.23)和式(10.26)，不难看出，它们的系数必然相等，因此，有

$$T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl}, \tag{10.27}$$

这就是二阶张量的正变换定律。总结一下我们的推导过程，就可以写成

$$P' \to P \to q \to q'.$$

如果用相反的推导过程，则

$$P \to P' \to q' \to q$$

于是，不难推导出二阶张量的逆变换定律，即

$$T_{ij} = a_{ki}a_{lj}T'_{kl}. \tag{10.28}$$

如果坐标变换矩阵 a_{ij} 的各个分量是已知的，那么根据式(10.27)和(10.28)，不难求出两个坐标系中二阶张量各分量的关系式。例如旧坐标系中各分量为已知数，那么新坐标系中各分量就可根据

式(10.27)求出，即

$$T_{11}' = a_{11}a_{11}T_{11} + a_{11}a_{12}T_{12} + a_{11}a_{13}T_{13} + a_{12}a_{11}T_{21} + a_{12}a_{12}T_{22} + a_{12}a_{13}T_{23} + a_{13}a_{11}T_{31} + a_{13}a_{12}T_{32} + a_{13}a_{13}T_{33} \tag{10.29}$$

依此类推就可求出其余 8 个分量的表达式。

(4) 三阶张量变换定律　根据式(10.21)，(10.22)，(10.27)和(10.28)，不难推导出三阶张量的变换定律。现在仍以压电效应为例求出 d_{ijk} 的变换定律。

根据式(10.10)，在旧坐标系中，有

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk},$$

但在新坐标系中，矢量 $\mathbf{P}_i'$ 与应力张量 σ_{jk}' 仍保持线性关系，因此有

$$P_i' = d_{ijk}'\sigma_{jk}'. \tag{10.30}$$

我们采用以下推导程序：

$$P_i' = a_{il}P_l,$$

$$P_l = d_{lmn}\sigma_{mn},$$

$$\sigma_{mn} = a_{jm}a_{kn}\sigma_{jk}'.$$

将上述三式依次代入前一个方程，则得

$$P_i' = a_{il}d_{lmn}a_{jm}a_{kn}\sigma_{jk}' = a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn}\sigma_{jk}' \tag{10.31}$$

(10.30)与(10.31)两式同是描述同一个坐标系中两个物理量的关系，因此，系数必然相等，于是得到

$$d_{ijk}' = a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn}, \tag{10.32}$$

这就是三阶张量的正变换定律。同理，不难求得三阶张量的逆变换定律为

$$d_{ijk} = a_{li}a_{mj}a_{nk}d_{lmn}'. \tag{10.33}$$

式(10.32)和(10.33)都代表由 27 个方程组成的方程组，每个方程组的右边共有 27×27 = 729 项，由此可看出使用综合下标的优点所在。

(5) 四阶张量的变换定律　利用一阶、二阶和三阶张量的变换定律，采取类似的推导方法即可推导出四阶张量的变换定律.

假定用 T_{ijkl} 代表四阶张量，则(推导过程从略)：

$$T'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}T_{mnop}, \tag{10.34}$$

$$T_{ijkl} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}T'_{mnop}. \tag{10.35}$$

依此类推就可以导出其它高阶张量的变换定律。

10.1.3 张量的几何表示法

晶体物理的性质，特别是用张量描述的物理性质，可以用几何图形的形式形象地描绘出它们在各个方向上的大小和各向异性。一阶张量(即矢量)的几何图形最简单，即用带箭头的一定长度的线段就表示出它的大小和在晶体中的方位。下面主要介绍二阶张量所描绘的晶体物理性质的几何图形。

由解析几何学可知，方程

$$B_{ij}X_iX_j = 1 \tag{10.36}$$

为二阶曲面方程。展开此式得

$$B_{11}X_1^2 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{21}X_2X_1 + B_{22}X_2^2 + B_{23}X_2X_3 + B_{31}X_3X_1 + B_{32}X_3X_2 + B_{33}X_3^2 = 1.$$

假设 $B_{ij} = B_{ji}$，则合并同类项后，得到

$$B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 + 2B_{12}X_1X_2 + 2B_{13}X_1X_3 + 2B_{23}X_2X_3 = 1.$$

式(10.36)是以坐标原点为中心的二次曲面方程，B_{ij} 的大小决定该曲面的大小和形状。如果将方程(10.36)变换到新坐标系中，则

$$B'_{ij}X'_iX'_j = 1. \tag{10.37}$$

如果把

$$X_i = a_{ki}X'_k,$$

$$X_j = a_{lj}X'_l,$$

代入方程(10.36)，则

$$B_{ij}a_{ki}a_{lj}X'_kX'_l = 1. \tag{10.38}$$

由于式(10.37)与(10.38)的系数必然相等，因此，有

$$B'_{kl} = a_{ki}a_{lj}B_{ij}, \tag{10.39}$$

该式与二阶张量的变换定律式(10.27)完全一致。这就意味着，二

阶曲面的系数具有二阶对称张量的特征。因此，任何一个二阶对称张量 $[T_{ij}]$ 在几何上都可以用二阶曲面形象地表示出来。该曲面就称为二阶对称张量的示性面。

三阶、四阶及其它高阶张量都有各自的示性曲面，但较复杂，不能统一地画成一个曲面。

二阶曲面的一个重要特征是具有三个相互垂直的主轴和三个主值*，如果将三个主轴选为坐标轴 X_1，X_2，X_3，则方程(10.36)可简写为

$$B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 = 1,$$

其三个主值分别为 B_{11}、B_{22}、B_{33}。若用张量符号代替系数 B，该方程可改写为

$$T_{11}X_1^2 + T_{22}X_2^2 + T_{33}X_3^2 = 1, \qquad (10.40)$$

这就意味着二阶对称张量也具有三个主轴和三个主值。三个主值分别为 T_{11}，T_{22}，T_{33}，而张量 $[T_{ij}]$ 就可简化为

$$[T_{ij}] = \begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{bmatrix}.$$

如果 T_{11}，T_{22}，T_{33} 均大于零，则其示性面为实椭球面(图 10.2(A))；

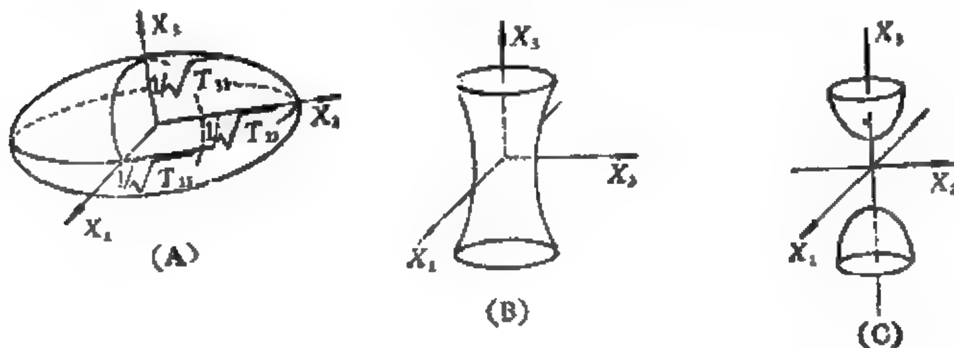


图 10.2 二阶对称张量的示性面。
(A) T_{11}，T_{22}，$T_{33}>0$； (B) T_{11}，$T_{22}>0$，$T_{33}<0$；
(C) T_{11}，$T_{22}<0$，$T_{33}>0$。

---

* 在几何学中对这一性质有严格的证明，这里不再引证。

如果其中两个大于零,一个小于零,则为单叶双曲面(图 10.2(B));如果一个大于零,二个小于零,则为双叶双曲面(图 10.2(C));如果三个都小于零,则为虚椭球面.

求解二阶对称张量的主值和主轴方位的方法有许多种,例如解特征方程法、莫尔圆法等等,这里就不再一一介绍了.

§10.2 晶体对称性对晶体物理性质的影响

10.2.1 诺埃曼原则

晶体的任何宏观物理性质必然是晶体微观结构的反映,而晶体的微观对称性决定了晶体在宏观上所具有的对称性,因此,晶体的物理性质也必然具有一定的对称性. 晶体的对称性与晶体物理性质的对称性之间存在一定的制约关系. 这种关系可以这样阐述:晶体物理性质的对称元素应当包含晶体的宏观对称元素(即点群的对称元素). 也就是说,晶体物理性质的对称性可以高于晶体点群的对称性,但不能低于晶体点群的对称性,而至少二者是一致的. 这在晶体物理学中称为诺埃曼(Neumann)原则. 可以举出许多具体例子来说明诺埃曼原则是绝对正确的. 例如,三方晶系的 3 m 晶类的 $LiNbO_3$ 晶体,它有一个三次对称轴和平行三次对称轴的三个对称面. 表现它的光学性质的光率体是绕三次对称轴的旋转椭球体. 旋转椭球体显然包含了点群的三次对称轴和三个对称面,因为旋转椭球体的旋转轴是一个无限次对称轴,平行于无限次对称轴有无数个对称面,除此之外,旋转椭球体在垂直于无限次对称轴方向上还具有一个对称面和无数个二次对称轴以及对称中心,因此,$LiNbO_3$ 晶体的光学性质不仅包含了点群的对称要素,而且高于点群的对称性.

"晶体物理性质的对称性"的含义在于:首先假定晶体具有某种对称性,然后在某一方向测定其物理性质,接着用假定的对称元素进行操作,在对称的方向上重新测定上述物理性质,如果两次测量结果完全一致,则该晶体的这一物理性质具有所假定的对称性.

当然，对称操作是作用在晶体上还是作用在晶体的物理性质上，这应该是没有差别的。

综合上述，可以得出结论：根据晶体的对称性进行坐标系变换（对称变换）时，不仅晶体物理性质本身保持不变，而且对称变换前后的对应分量也保持不变，即变换前后的张量相等。

10.2.2 晶体的对称性对其物理性质的影响

用以表示晶体物理性质的张量具有对称性，例如介电常数张量，介质极化率张量等等都是二阶对称张量；压电系数张量，电光系数张量，非线性极化系数张量等等都是三阶对称张量；弹性柔顺常数张量，弹性刚度常数张量，压光系数张量等等都是四阶对称张量．由于张量的对称性，张量的独立分量数目将减少。二阶张量 $[T_{ij}]$ 在任意坐标系中有九个独立分量，即

$$[T_{ij}]=\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}.$$

当 $[T_{ij}]$ 对称时，$T_{ij}=T_{ji}$，因此，有

$$[T_{ij}]=\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix}. \tag{10.41}$$

由此可见，二阶对称张量的独立分量数目减至 6 个。

如果三阶张量 d_{ijk} 的后二个下标是对称的，即 $d_{ijk}=d_{ikj}$，则 d_{ijk} 的 27 个分量只剩下 18 个独立分量，即

$$\begin{matrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} & d_{211} & d_{212} & d_{213} & d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ (d_{121}) & d_{122} & d_{123} & (d_{221}) & d_{222} & d_{223} & (d_{321}) & d_{322} & d_{323} \\ (d_{131}) & (d_{132}) & d_{133} & (d_{231}) & (d_{232}) & d_{233} & (d_{331}) & (d_{332}) & d_{333} \end{matrix}, \tag{10.42}$$

式中带括号的项为非独立分量。

对于四阶张量，例如 s_{ijkl}，如果它的前两下标和后两下标是分别对称的，即：$s_{ijkl}=s_{jilk}$，则把它们的 81 个分量全部写出来，消去相等的分量，那么就只剩下 36 个独立分量。

需要再次强调指出的是，描述晶体物理性质的各阶张量是否对称，取决于它所描述的具体物理性质，需要用热力学的方法或其它方法证明。

由于晶体对称性的存在，张量独立分量的数目将进一步减少，甚至全部为零。现在我们举例说明。

对称中心的影响 如果晶体存在对称中心，则对称变换的坐标变换矩阵

$$a_{ij}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=-1.$$

根据一阶张量(矢量)的变换定律

$$P_i'=a_{ij}P_j,$$

代入 $a_{ij}=-1$，则

$$P_i'=-P_j=-P_i.$$

由于所进行的是对称变换，故变换前后张量的对应分量应当相等，因此

$$P_1=-P_1=0,\ P_2=-P_2=0,\ P_3=-P_3=0,$$

这就说明，具有中心对称的晶体不存在由一阶张量所描述的物理性质。例如，热释电性质就是由一阶张量描述的性质，凡具有对称中心的晶体就不具有热释电效应(见§10.8)。

根据二阶张量的变换定律，有

$$T_{ij}'=a_{ik}a_{jl}T_{kl},$$

代入

$$a_{ik}=a_{jl}=-1,$$

则

$$T_{ij}'=T_{ij},$$

这就说明，具有对称中心的晶体，由二阶张量所描述的物理性质也是中心对称的。

对于三阶张量，例如 d_{ijk}，它的变换定律为

$$d_{ijk}'=a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn},$$

代入 $a_{il}=a_{jm}=a_{kn}=-1$，则

$$d'_{ijk} = -d_{ijk}$$

因为是对称变换，故变换前后的对应分量相等，因此，d_{ijk} 的全部分量为零。也就是说，具有对称中心的晶体不存在由三阶张量所描述的物理性质，例如：不存在正、反压电性质、电光性质、非线性光学性质等等。

同理，对于四阶张量，将 $a_{ij} = -1$ 代入变换定律后，有

$$a'_{ijkl} = a_{ijkl},$$

即具有对称中心的晶体也存在由四阶张量所描述的物理性质。

综上所述，凡具有对称中心的晶体，都不存在由奇阶张量所描述的物理性质，但对偶阶张量都不施加额外的影响。

其它对称要素的影响 点群的其它对称要素对各阶张量具有不同的影响，而且一个点群可能具有多个对称要素，一般需要逐一来考查它们对各阶张量的影响。例如，$\bar{4}2m$ 晶类，它有一个 4 次反轴，两个与之平行的对称面和两个与之垂直的二次对称轴。首先考查 $\bar{4}$ 轴对张量分量的影响，然后考查二次对称轴和对称面的影响，现在以二阶张量为例来说明其具体的推导过程。

根据晶体物理轴的定向规则，$X_3 /\!/ \bar{4}$，X_1 和 X_2 分别平行于两个垂直的二次轴，因此，用 $\bar{4}$ 轴进行对称变换时，坐标变换矩阵

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

根据二阶张量变换定律，有

$$T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl},$$

展开此式，并代入变换矩阵的分量值，则

$$\begin{aligned} T'_{11} = {} & a_{11}a_{11}T_{11} + a_{11}a_{12}T_{12} + a_{11}a_{13}T_{13} + a_{12}a_{11}T_{21} \\ & + a_{12}a_{12}T_{22} + a_{12}a_{13}T_{23} + a_{13}a_{11}T_{31} + a_{13}a_{12}T_{32} \\ & + a_{13}a_{13}T_{33} = T_{22}. \end{aligned}$$

依此类推可得

$$T'_{12} = -T_{21};\ T'_{13} = T_{23};\ T'_{21} = T_{12};\ T'_{22} = T_{11}$$
$$T'_{23} = -T_{13};\ T'_{31} = T_{32};\ T'_{32} = -T_{31};\ T'_{33} = T_{33}.$$

如果张量 $[T_{ij}]$ 是对称的，则

$$T'_{12}=T'_{21}=-T_{21}=T_{12}=0,$$

$$T'_{23}=T'_{32}=-T_{31}=-T_{13},$$

$$T'_{13}=T'_{31}=T_{23}=T_{32},$$

$$T'_{33}=T_{33},$$

$$[T'_{ij}]=\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & -T_{23} \\ 0 & T_{11} & T_{31} \\ -T_{23} & T_{31} & T_{33} \end{bmatrix}.$$

由于是对称变换，故

$$[T'_{ij}]=[T_{ij}],$$

因此，$T'_{31}=-T_{23}=T_{31}=T_{23}=0$，最终得到

$$[T_{ij}]=\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{bmatrix}. \tag{10.43}$$

当然还可以继续用其余对称要素来重复上述变换过程，但对二阶张量来说这已是最终结果．由此可见，由于对称性的影响，$\bar{4}2m$ 晶类的二阶张量中不等于零的分量只剩下三个，其中二个还是相等的。

用上述方法可以推导所有晶类对各阶张量的影响情况．总的推导结果见本书附录 III。

§ 10.3 晶体物理性质的相互关系

晶体的物理性质是由两个可测物理量之间的关系来描述的，其中的一种物理量可以看成是作用在晶体上的“力”，而另一种物理量可以看成是这种“力”作用的直接“结果”．例如，温度、应力、电场强度、磁场强度等等就是作用在晶体上的“力”，而熵、应变、电位移、磁化强度等等就是“力”的作用结果．这些物理量之间的关系就决定了晶体的物理性质，由“力”到产生某种“结果”所发生的现象称为效应． 然而，一种“力”的作用可能产生多种“结

果”，一种“结果”也可能由多种“力”的综合作用所致，而且往往多种“力”同时存在．因此，搞清它们之间的相互关系是很必要的．现在，我们以非磁电介质晶体为例简要地说明这种关系． 在图10.3中，外三角形的顶点为“力”——温度、电场强度和应力，而内

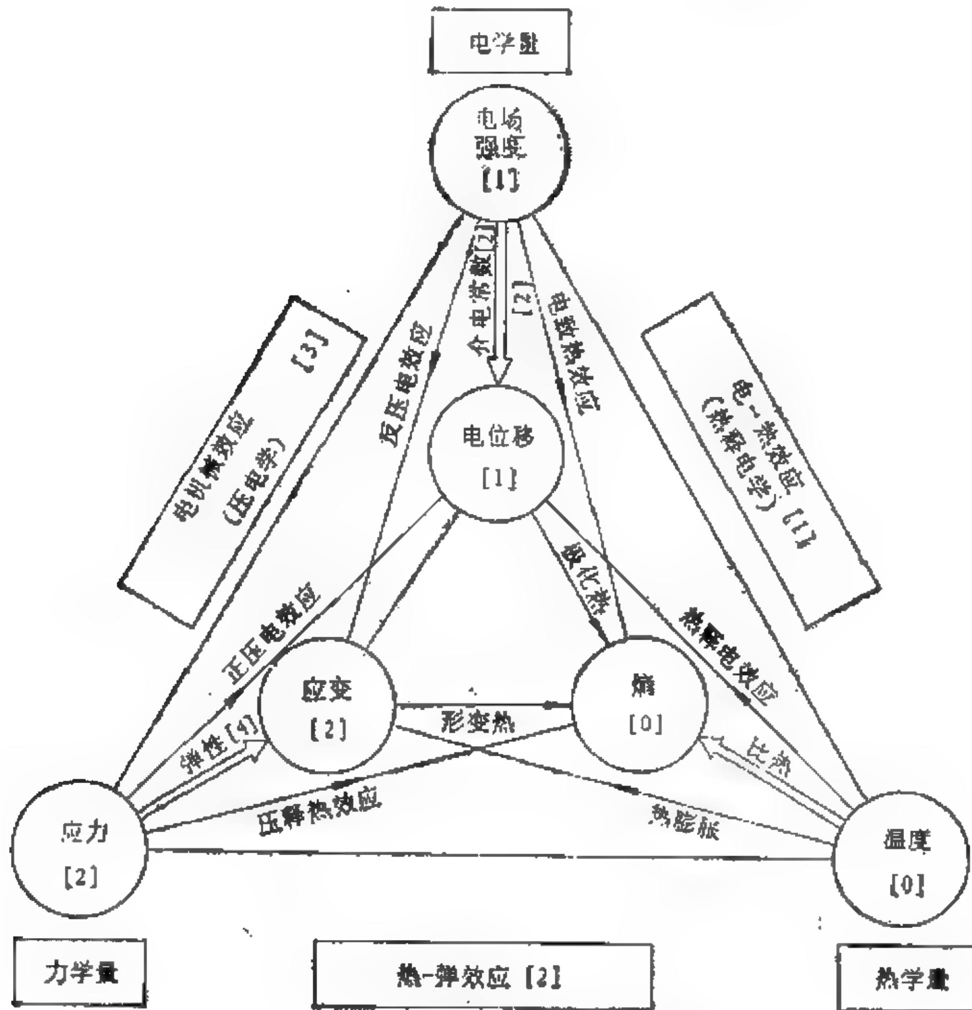


图 10.3 晶体的物理性质关系图解．

三角形的顶点为直接“结果”——熵、电位移和应变，每两个物理量的联线就相当于一定的效应，例如，电场强度使晶体产生应变的现象称为反压电效应，应力使电位移产生变化的现象称为正压电效应，温度使电位移发生变化的现象称为热释电效应等等，我们把各种效应的名称标在连线的旁边．双线所相应的效应为主效应，其余称为耦合效应 (couple effect)． 三角形外侧方括号内标明的是

与之相邻的四个物理量之间所发生的各种耦合效应的总名称，以上各种效应在热力学上都是可逆的，因此，可统一地讨论它们。伴随有迁移过程的物理效应，在热力学上是不可逆的，在这里暂不作讨论它们。

很明显，每条连线的两端的两个物理量就确定晶体的一种物理性质，现在让我们来扼要地加以阐明。

10.3.1 主效应

改变电场强度 E 使电位移 D 发生变化，改变应力 σ 使应变 S 发生变化，改变温度 T 使熵 H 发生变化，把这三个效应称为三个主效应，它们分别决定晶体的介电性质、弹性性质和比热。如果用张量的微分式写出它们的表达式，则第一个主效应可表示为

$$dD_i = \varepsilon_{ij} dE_j, \tag{10.44}$$

有时用极化强度 P 表示

$$dP_i = \mathscr{K}_{ij} dE_j, \tag{10.45}$$

式中 ε_{ij} 为介电常数张量，$\mathscr{K}_{ij}$ 为介质极化率张量，式(10.44)有时也采用相反的表示，即

$$dE_i = \beta_{ij} dD_j, \tag{10.46}$$

式中 β_{ij} 为介质隔离率张量. ε_{ij}，$\mathscr{K}_{ij}$ 和 β_{ij} 都是二阶对称张量，它们表征晶体的介电性质。

第二个主效应可表示为

$$dS_{ij} = s_{ijkl} d\sigma_{kl}, \tag{10.47}$$

或写成

$$d\sigma_{ij} = C_{ijkl} dS_{kl} \tag{10.48}$$

式中 s_{ijkl} 为四阶张量，称为弹性柔顺常数张量，而 C_{ijkl} 为弹性刚度张量，它们表征晶体的弹性性质.

第三个主效应可表示为

$$dH = \frac{c}{T} dT \qquad (H\text{ 为熵}), \tag{10.49}$$

或写成

$$dT = \frac{T}{c} dH, \tag{10.49'}$$

式中 c 为比热，它是表征晶体的热学性质的一个标量。

10.3.2 耦合效应

主效应以外的效应都称为耦合效应。耦合效应共有十二种，但最常用的有六种。这六种耦合效应的微分表达式分别为

正压电效应：

$$dD_i = d_{ijk} d\sigma_{jk} \tag{10.50}$$

反压电效应：

$$dS_{jk} = d_{ijk} dE_i. \tag{10.51}$$

电致热效应：

$$dH = P_i dE_i. \tag{10.52}$$

热释电效应：

$$dD_i = P_i dT. \tag{10.53}$$

热膨胀：

$$dS_{ij} = \alpha_{ij} dT. \tag{10.54}$$

压致热效应：

$$dH = \alpha_{ij} d\sigma_{ij}. \tag{10.55}$$

从方程(10.50)—(10.55)中可以看出，正压电系数和反压电系数是统一的；热释电系数和电致热系数是统一的；热膨胀系数和压致热系数是统一的。现在来证明它们的确是一个系数。

由于上述效应在热力学上都是可逆的，根据热力学第一和第二定律，当应变 S，电位移 D 和熵 H 同时发生改变时，体系的总自由能 U 的变化可表示为

$$dU = \sigma_{ij} dS_{ij} + E_i dD_i + TdH. \tag{10.56}$$

任取一个函数 Φ

$$\Phi = U - \sigma_{ij} S_{ij} - E_i D_i - TH, \tag{10.57}$$

对此式进行微分，并将式(10.56)代入，则得到

$$d\Phi = -S_{ij} d\sigma_{ij} - D_i dE_i - HdT. \tag{10.58}$$

由此可见，函数Φ也是σ_{ij}，E_i和T的函数，直接对Φ的函数取微分，则

$$d\Phi=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{ij}}\right)_{E,T}d\sigma_{ij}+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}dE_i+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\sigma,E}dT. \tag{10.59}$$

(10.58)和(10.59)同是函数Φ的微分形式，因此，对应项的系数必然相等，于是有

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\phi}{\partial\sigma_{ij}}\right)_{E,T}&=-S_{ij},\\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}&=-D_i,\\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{\sigma,E}&=-H.\end{aligned} \tag{10.60}$$

如果式(10.60)的第一式对E_k求微商，第二式对σ_{ij}求微商，则

$$-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{ij}\partial E_k}\right)_T=\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T}=\left(\frac{\partial D_k}{\partial\sigma_{ij}}\right)_{E,T}=d_{ijk}^T.$$

根据式(10.50)，(10.51)，$\frac{dD_i}{d\sigma_{jk}}$为正压电系数，$\frac{dS_{ij}}{dE_k}$为反压电系数，因此，证明了正反压电系数是相同的. 如果式(10.60)的第一式对T取微商，第三式对σ_{ij}取微商，则证明热膨胀系数和压致热系数相同，即

$$-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{ij}\partial T}\right)_E=\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E}=\left(\frac{\partial H}{\partial\sigma_{ij}}\right)_{E,T}=\alpha_{ij}^E.$$

用同样的处理方法，可证明热释电系数和电致热系数也是相同的

$$-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial E_i\partial T}\right)_\sigma=\left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}=\left(\frac{\partial H}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}=P_i^\sigma.$$

10.3.3 各效应之间的相互联系

前面我们孤立地研究了主效应和耦合效应，但实际上它们是相互关联的，也就是说，一种“力”可以产生多种效应，而一种“结

果”又可能是多种“力”的综合结果，而且这六个物理量之间是互为函数关系的.

如果我们把图 10.3 中的电场强度 E_i、应力 σ_{ij} 和温度 T 看成是电位移 D_i、应变 S_{ij} 和熵 H 的函数，即

$$
\begin{aligned}
D_i &= D_i(E_i, \sigma_{ij}, T), \\
S_{ij} &= S_{ij}(E_i, \sigma_{ij}, T), \\
H &= H(E_i, \sigma_{ij}, T),
\end{aligned}
$$

则它们的微分式为

$$
dS_{ij} = \underset{\text{弹性}}{\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{E,T}} d\sigma_{kl} + \underset{\text{反压电效应}}{\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T}} dE_k + \underset{\text{热膨胀}}{\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E}} dT,
$$

$$
dD_i = \underset{\text{正压电效应}}{\left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_{E,T}} d\sigma_{jk} + \underset{\text{介电常数}}{\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{\sigma,T}} dE_j + \underset{\text{热释电效应}}{\left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}} dT, \tag{10.61}
$$

$$
dH = \underset{\text{压致热效应}}{\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T}} d\sigma_{ij} + \underset{\text{电致热效应}}{\left(\frac{\partial H}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}} dE_i + \underset{\text{比热}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\sigma,E}} dT.
$$

很明显，在方程组 (10.61) 中，主对角线上的三个系数相应于主效应，其余的为耦合效应. 为明确起见，我们把相应的效应写在系数的下方. 由此可见，上述系数都带有附加条件，即某些物理量必须为常数（它们标在圆括号的右下方）. 方程组(10.61)的积分表达式可写为

$$
\begin{aligned}
S_{ij} &= s_{ijkl}^{E,T}\sigma_{kl} + d_{kij}^{T}E_k + \alpha_{ij}^{E}\Delta T, \\
D_i &= d_{ijk}^{T}\sigma_{jk} + \varepsilon_{ij}^{\sigma,T}E_j + P_i^{\sigma}\Delta T, \\
\Delta H &= \alpha_{ij}^{E}\sigma_{ij} + P_i^{\sigma}E_i + \frac{c^{\sigma,E}}{T}\Delta T.
\end{aligned} \tag{10.62}
$$

当然，S_{ij} 和 D_i 的值应考虑零电场、零应力和起始温度下的值.

上述清楚地说明，任何一种“结果”都是三种效应的综合结果. 欲要测定表征物理性质的系数，必须使其中的两个变量等于恒量或等于零. 例如，我们测量热释电系数 $P^{\sigma} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}$ 就要使

$d\sigma_{ij}=0$，$dE_i=0$，但是在这种条件下测出的结果却不是真正的热释电系数．因为在温度发生变化时直接引起电位移的变化才是真正的热释电系数．从图 10.3 中可以看出，温度的变化不仅引起电位移的变化，而且在 $d\sigma_{ij}=0$ 情况下，应变 S_{ij} 通过热膨胀效应发生变化，S_{ij} 的变化又通过应变致电极化效应使电位移产生一种附加的变化，如果用方程式表达这种过程，则由于在 E 为常数的条件下，$D=f_1(\sigma,T)$，$S=f_2(\sigma,T)$，

$$dD=\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_T dS+\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_S dT,$$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma dT,$$

式中为简便起见，我们去掉张量的下标．如果将后一个方程代入前一个方程，则在 $d\sigma=0$ 的条件下，热释电系数 P^σ 的表达式为

$$P^\sigma=\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\sigma=\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_S+\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma \qquad (E=\text{常数}). \tag{10.63}$$

方程 (10.63) 中，右边第一项称为第一热释电效应或真热释电效应，第二项称为第二热释电效应或假热释电效应．如果用 $P^S=\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_S$ 表示第一热释电系数，并将式(10.63)写成

$$P^S-P^\sigma=-\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_{E,T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma=-\left(\frac{\partial D}{\partial \sigma}\right)_{E,T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_{E,T}\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma.$$

将方程(10.48)、(10.50)和式(10.54)代入上式并恢复张量的下标，则得到

$$P_i^S-P_i^\sigma=-\alpha_{ik}^E c_{iklm}^{E,T} d_{ilm}^T. \tag{10.64}$$

由此可见，在不同条件下，所测到的晶体物理性质的值是不同的，而且各种系数之间是相互联系着的．现在我们对各种条件加以说明．

在进行晶体物理性质的测量中，经常采用的是下述六种物理条件:

1. T＝常数(等温变化)．在测量过程中，样品始终处于与周围介质保持平衡状态．

2. H＝常数(绝热变化)．如果在测量过程中，样品既不获得热量，也不损失热量，则认为满足这一条件．

3. E＝常数．如果晶体表面始终处在等电位的状态，则认为满足这一条件．如果 $E=0$，则晶体处于电学上的自由状态．

4. D＝常数．如果晶体中 D＝常数，则 $dD=\varepsilon_0 dE+dP=0$，这就意味着 P 由压电效应或热释电效应所发生的任何改变，都必须始终补偿 $\varepsilon_0 E$ 的变化，这在实验上是很难实现的．如果在实验上能够满足 $D=0$，则称晶体处于电学受夹状态．

5. σ＝常数．如果晶体不受任何阻力而自由地发生形变，则认为满足这一条件，如果 $\sigma=0$，则称晶体处于机械自由状态．

6. S＝常数．为了使晶体的形变为常数，必须对晶体施加应力，使晶体应变的所有分量都为常数，或者说，晶体处于无限硬的环境中，如果 $S=0$，则称晶体处于机械受夹状态．方程(10.64)就表示在机械自由和机械受夹状态下测量的热释电系数之间的差别，用类似于推导方程式(10.64)的过程，就可导出在不同测试条件下各系数间的下列关系式:

$$s_{ijkl}^{S}-s_{ijkl}^{T}=-\alpha_{ij}\alpha_{kl}\frac{T}{c^{\sigma}}\qquad (E=\text{常数}),$$

$$s_{ijkl}^{D}-s_{ijkl}^{E}=-d_{mij}d_{nkl}\beta_{mn}^{\sigma}\qquad (T=\text{常数}),$$

$$\varepsilon_{ij}^{S}-\varepsilon_{ij}^{\sigma}=-d_{ikl}d_{jmn}c_{klmn}^{E}\qquad (T=\text{常数}),$$

$$\varepsilon_{ij}^{S}-\varepsilon_{ij}^{T}=-P_iP_j\frac{T}{c^{E}}\qquad (\sigma=\text{常数}),$$

$$c^{D}-c^{E}=-TP_iP_j\beta_{ij}^{T}\qquad (\sigma=\text{常数}),$$

$$c^{S}-c^{\sigma}=-T\alpha_{ij}\alpha_{kl}c_{ijkl}^{T}\qquad (E=\text{常数}),$$

$$P_i^{S}-P_i^{\sigma}=-\alpha_{jk}^{E}c_{jklm}^{E,T}d_{ilm}^{T},$$

$$\alpha_{ij}^{D}-\alpha_{ij}^{E}=-d_{kij}^{T}\beta_{kl}^{\sigma,T}P_l^{\sigma},$$

$$d_{ijk}^{S} - d_{ijk}^{T} = -P_i^{\sigma} \frac{T}{C^{\sigma E}} \alpha_{jk}^{E}.$$

除了铁电体这一特殊物质外，所有非磁性电介质晶体的同一系数值几乎具有同一个数量级(当然，由于对称性的影响，系数为零或某些分量为零也是一种例外)。在 MKS 单位制中，各系数的数量级如下：

	σ	E	T
S	s	d	α
D	d	ε	P
H	α	P	$\frac{c}{T}$

	σ	E	T
S	10^{-11}	3×10^{-12}	10^{-5}
D	3×10^{-12}	10^{-10}	3×10^{-6}
H	10^{-5}	3×10^{-6}	10^{4}

表 10.1 不同条件下测量的系数相互差别

系　　数　　差	相对差的数量级
$s^{S,E} - s^{T,E}$	10^{-3}
$s^{D,T} - s^{E,T}$	10^{-2}
$\varepsilon^{S,T} - \varepsilon^{\sigma,T}$	10^{-2}
$\varepsilon^{S,\sigma} - \varepsilon^{T,\sigma}$	10^{-5}
$C^{D,\sigma} - C^{\sigma,E}$	10^{-3}
$C^{S,E} - C^{\sigma,E}$	10^{-2}
$P^{S} - P^{T}$	1
$\alpha^{D} - \alpha^{E}$	10^{-2}
$d^{S} - d^{T}$	10^{-2}

根据此表所列的数据就可以估算出在不同条件下，所测量的系数之间的相对差值的数量级，其结果列于表 10.1 中，从该表的数据中可看出，在不同条件下所测得的数值差别不超过 1%，唯独热释电系数特殊，相对差可以超过 100%，这主要是由于第二热释电效应特别大所引起的。

§ 10.4　晶体的力学性质

任何固体在外力的作用下都要发生形变，形变可分为三种类

型，即弹性形变，范性形变和碎裂；表征这三种形变的物理性质是弹性性质、范性性质和强度. 对于晶体来说，这三种性质都是各向异性的. 现在，我们分别来研究这几种性质.

10.4.1 晶体的弹性性质

(1) *应力* 晶体的任何力学性质都取决于组成晶体的结构质点(原子、离子或分子)间的相互作用力，而质点间的相互作用力随着质点间距离变大而下降，同时排斥力比吸引力下降得更快. 在无外力的作用下，质点总是处于斥力和引力相等的平衡位置.在外力的作用下，这些力的平衡被破坏，质点发生位移，晶胞参数改变，反映在宏观上，晶体的形状就发生改变，同时在晶体内部就出现使质点恢复到平衡位置的力. 单位表面上所呈受的这种力就称为内应力，或简称为应力. 如果物体内，具有一定形状的单位表面在相同方向上所呈受的力大小与该表面在物体内的位置无关，则该物体所受应力是均匀的.

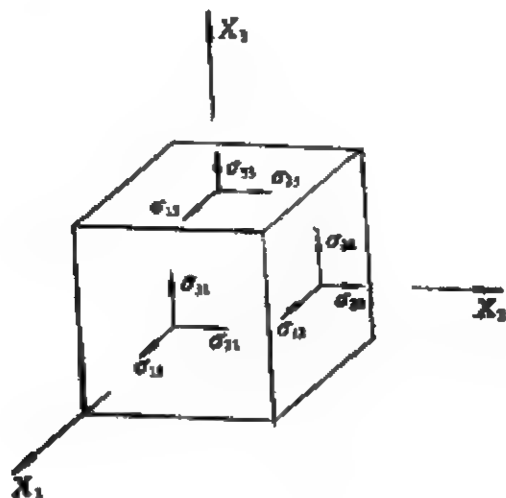


图 10.4 应力分解.

为了描述应力与方向的关系，我们在承受均匀应力的物体内部任取一个单位立方体(如图 10.4 所示)，那么作用在前面三个面上应力都可以分别分解为三个力. 作用在垂直于 X_1 轴的表面上的力可分解为

$$\sigma_{11},\ \sigma_{21},\ \sigma_{31};$$

作用在垂直于 X_2 轴的表面上的力可分解为

$$\sigma_{12},\ \sigma_{22},\ \sigma_{32};$$

作用在垂直于 X_3 轴的表面上的力可分解为

$$\sigma_{13},\ \sigma_{23},\ \sigma_{33}.$$

上述九个分量就是应力的分量，前一下标表示力的方向，而后一个下标表示力所作用的面的位置。例如 σ_{11} 表示沿 X_1 方向作用在垂直于 X_1 轴的面上的应力；σ_{23} 表示沿 X_2 方向作用在垂直于 X_3 轴的面上的应力；以此类推就可解释其余分量的物理意义。由于应力是均匀的，背后三个面上的应力分量应当和前面三个面的相应分量大小相等方向相反。

如果我们把这九个分量写成

$$[\sigma_{ij}]=\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13}\\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23}\\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33}\end{bmatrix}, \tag{10.65}$$

则这个方形表就是应力张量。现在，我们来证明应力张量为二阶张量。为此，我们在应力均匀的物体内部任取一个单位四面体 $OABC$（见图 10.5），$\mathbf{P}(P_1, P_2, P_3)$ 为作用在 ABC 三角形表面

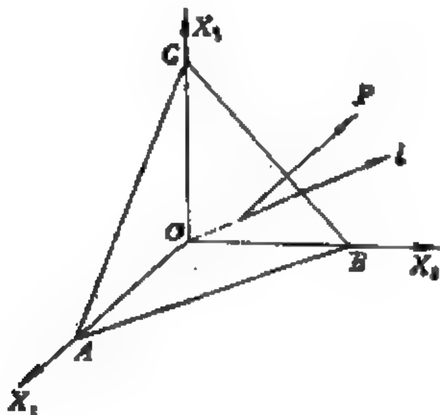


图 10.5 单位四面体中各面所承受的力

的应力，$\mathbf{l}(l_1, l_2, l_3)$ 为 ABC 三角形表面的外法线（单位矢量）由于应力是均匀的，那么沿 X_1 方向作用于 $\triangle ABC$ 面上力为

$$P_1 \triangle ABC = \sigma_{11}\triangle BOC + \sigma_{12}\triangle OAC + \sigma_{13}\triangle OAB,$$

等式两边同时都除以三角形面积 $\triangle ABC$，则得到

$$P_1 = \sigma_{11}\frac{\triangle BOC}{\triangle ABC} + \sigma_{12}\frac{\triangle OAC}{\triangle ABC} + \sigma_{13}\frac{\triangle OAB}{\triangle ABC}$$

$$= \sigma_{11}l_1 + \sigma_{12}l_2 + \sigma_{13}l_3.$$

由此类推就可得到

$$P_2 = \sigma_{21}l_1 + \sigma_{22}l_2 + \sigma_{23}l_3,$$

$$P_3 = \sigma_{31}l_1 + \sigma_{32}l_2 + \sigma_{33}l_3,$$

或综合写成

$$P_i = \sigma_{ij}l_j. \tag{10.66}$$

根据张量定义，线性联系着的两个矢量，它们分量之间的系数形成二阶张量．而 **P** 和 **l** 为线性联系的两个矢量，因此 $[\sigma_{ij}]$ 形成二阶张量．

σ_{11}，σ_{22}，σ_{33} 称为正应力，因为力的方向与作用面的法线方向一致，其余的称为切应力．在没有体积转矩的情况下，$\sigma_{12}=\sigma_{21}$，$\sigma_{23}=\sigma_{32}$，$\sigma_{13}=\sigma_{31}$，因此，σ_{ij} 为二阶对称张量，它只有六个独立分量．

由于 σ_{ij} 是二阶对称张量，因此可以主轴化．主轴化后，切应力消失，那么

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix},$$

在这种情况下，σ_{11}，σ_{22}，σ_{33} 称为主应力．如果三个主应力中只有一个不为零，则称为单轴向应力．如果有两个不为零，则称为双轴向应力．当主应力为正值时，一般规定为拉伸应力，而为负值时则为压缩应力*．

(2) *应变*　假定一条无限长的弦通过原点 O 在空间固定，在弦上任取一点 P，使 $OP=x_1$，并在 P 点附近取一线段 PQ，使

---

* 在一些著作中，也有作出与此相反的规定．

$PQ = \Delta x_1$，则弦被拉伸时，P 移至 P' 点，Q 移至 Q' 点，P 点的位移为 u_1，PQ 线段的伸长量为 Δu_1（见图 10.6 (A)）。 PQ 线段的相对伸长量为

$$\frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta x_1 + \Delta u_1 - \Delta x_1}{\Delta x_1} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = l_{11}, \quad (10.67)$$

这就是一维(线段)应变的表达式. P 点的应变定义为

$$l = \lim_{\Delta x_1 \to 0} \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{du_1}{dx_1}, \quad (10.68)$$

因此，$du_1 = l dx_1$。

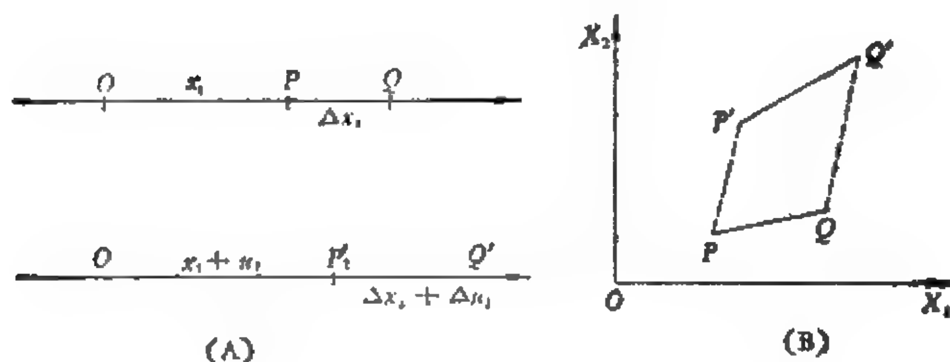


图 10.6 一维应变和二维应变.

现在，我们来分析二维应变. 假定在 X_1X_2 平面内有一线段 PQ（见图 10.6 (B)），在形变后，P 移至 P' 点，Q 移至 Q' 点，P 点的坐标为 (x_1, x_2)，Q 点的坐标为 $(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2)$，$P'$ 点的坐标为 $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$，Q' 点的坐标为 $(x_1 + \Delta x_1 + u_1 + \Delta u_1, x_2 + \Delta x_2 + u_2 + \Delta u_2)$，$P$ 点的位移矢量 $\mathbf{u}$ 的分量为(u_1, u_2)，Q 点的位移矢量的分量为 $(u_1 + \Delta u_1, u_2 + \Delta u_2)$，不难看出，有

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2,$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2.$$

设

$$l_{11}=\frac{\partial u_1}{\partial x_1},\quad l_{12}=\frac{\partial u_1}{\partial x_2},\quad l_{21}=\frac{\partial u_2}{\partial x_1},\quad l_{22}=\frac{\partial u_2}{\partial x_2},$$

则

$$\Delta u_1=l_{11}\Delta x_1+l_{12}\Delta x_2,$$
$$\Delta u_2=l_{21}\Delta x_1+l_{22}\Delta x_2.$$

同理，在三维应变的情况下，有

$$\begin{aligned}\Delta u_1&=l_{11}\Delta x_1+l_{12}\Delta x_2+l_{13}\Delta x_3,\\ \Delta u_2&=l_{21}\Delta x_1+l_{22}\Delta x_2+l_{23}\Delta x_3,\\ \Delta u_3&=l_{31}\Delta x_1+l_{32}\Delta x_2+l_{33}\Delta x_3.\end{aligned}\tag{10.69}$$

该方程组可综合地写成

$$\Delta u_i=l_{ij}\Delta x_j.\tag{10.70}$$

由于 Δu 和 Δx 皆为矢量，那么根据二阶张量的定义，l_{ij} 形成二阶张量. 在一般情况下，l_{ij} 为非对称的二阶张量，但是我们可以把 l_{ij} 分解成下列形式:

$$l_{ij}=\frac{1}{2}(l_{ij}+l_{ji})+\frac{1}{2}(l_{ij}-l_{ji})=S_{ij}+\omega_{ij},\tag{10.71}$$

式中

$$S_{ij}=\frac{1}{2}(l_{ij}+l_{ji}),\quad \omega_{ij}=\frac{1}{2}(l_{ij}-l_{ji}),$$

或

$$[S_{ij}]=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}2l_{11} & l_{12}+l_{21} & l_{13}+l_{31}\\ l_{21}+l_{12} & 2l_{22} & l_{23}+l_{32}\\ l_{31}+l_{13} & l_{32}+l_{23} & 2l_{33}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}S_{11} & S_{12} & S_{13}\\ S_{12} & S_{22} & S_{23}\\ S_{13} & S_{23} & S_{33}\end{bmatrix},\tag{10.72}$$

$$[\omega_{ij}]=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}l_{11}-l_{11} & l_{12}-l_{21} & l_{13}-l_{31}\\ l_{21}-l_{12} & l_{22}-l_{22} & l_{23}-l_{32}\\ l_{31}-l_{13} & l_{32}-l_{23} & l_{33}-l_{33}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & -\omega_{12} & \omega_{13}\\ \omega_{12} & 0 & -\omega_{23}\\ -\omega_{13} & \omega_{23} & 0\end{bmatrix}.\tag{10.73}$$

由此可见，S_{ij} 为二阶对称张量，而 ω_{ij} 称为二阶反对称张量. 上述也证明了任意二阶张量都可以分解为二阶对称张量和反对称张量

两部分，在这里，S_{ij} 描述物体的应变，而 ω_{ij} 描述物体纯刚体转动.

现在，我们来解释 S_{ij} 分量的物理意义. 假定 $\Delta x_2 = \Delta x_3 = 0$，根据方程(10.69)的第一式和方程(10.72)得到

$$S_{11} = l_{11} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1}$$

由方程(10.67)可知，S_{11} 就表示平行于 X_1 的线段的相对伸长量. 同理，S_{22} 为平行于 x_2 的线段在 X_2 轴方向的相对伸长量，S_{33} 为平行于 x_3 的线段在 X_3 轴方向上的相对伸长量. 如果假定在 X_1X_2 平面内，$PQ_1 // X_1$，$PQ_2 // X_2$（见图 10.7），形变后，PQ_1 移至 $P'Q_1'$，PQ_2 移至 $P'Q_2'$，从图中可看出，$\operatorname{tg}\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1}$，由于我们只研究微小的形变，$\Delta u_1 \ll \Delta x_1$，再根据方程(10.69)的第二式，$\Delta x_2 = \Delta x_3 = 0$，因此，

$$\operatorname{tg}\theta \approx \theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = l_{21}.$$

同理，

$$\operatorname{tg}\theta' \approx \theta' = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = l_{12}.$$

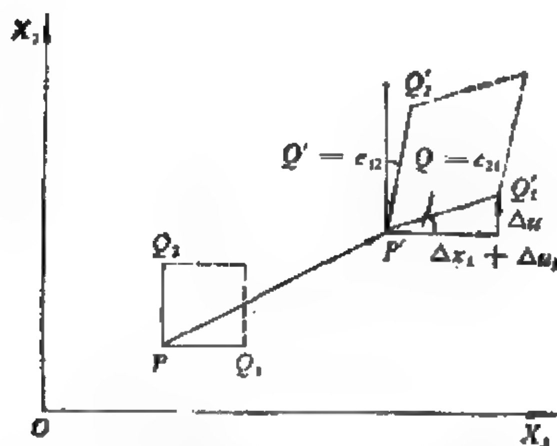


图 10.7 在二维应变中应变分量的含义.

由于

$$l_{21} = \frac{1}{2}(l_{12} + l_{21}) + \frac{1}{2}(l_{21} - l_{12}) = S_{12} + \omega_{12},$$

$$l_{12}=\frac{1}{2}(l_{12}+l_{21})-\frac{1}{2}(l_{21}-l_{12})=S_{12}-\omega_{12},$$

因此

$$l_{21}+l_{12}=\frac{1}{2}(l_{12}+l_{21})+\frac{1}{2}(l_{12}+l_{21})+\frac{1}{2}(l_{21}-l_{12})$$
$$-\frac{1}{2}(l_{21}-l_{12}). \qquad (10.74)$$

现在，我们用图示法把方程(10.74)示出在图10.8中．由此可见，

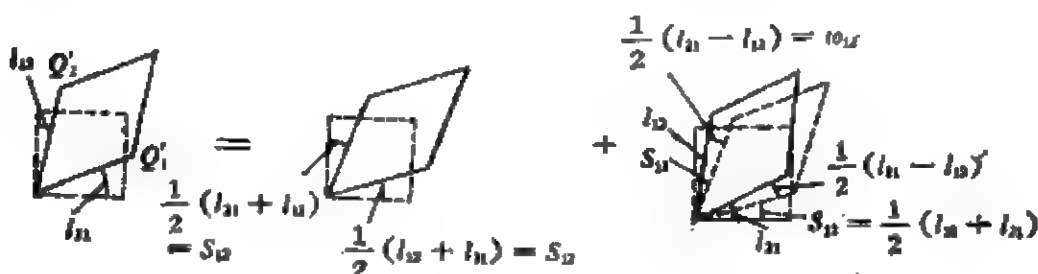


图 10.8　一般形变等于应变加转动的二维示意图．

形变后的图形等于在中图的基础上由 X_1 轴向 X_2 轴整个地转动了 ω_{12} 角，同时，这也就证明了反对称张量是描述纯刚体转动的．因此，形变＝应变＋刚体转动．很明显，S_{12} 表示在纯应变时平行于 x_1 的线段向 X_2 轴的偏转角度(或由 X_2 轴向 x_1)，而 ω_{12} 则表示由 x_1 向 x_2 物体作刚体转动时的转角．以此类推，就可解释其余分量的物理意义．

由于 S_{ij} 为二阶对称张量，因此可以主轴化．主轴化后切应变分量消失，而 S_{11}，S_{22}，S_{33} 就称为主应变．应变主轴在物体形变时永远保持相互垂直，只有在无刚体转动的情况下，它们才保持不动．

最后，我们需要特别加以说明的是，应力张量或应变张量不一定受晶体对称性的制约，它们相当于对晶体施加的外场，因此，此类张量称为场张量，场张量不描述晶体的任何物理性质；而受晶体对称性制约的张量称为物质张量，例如，介电常数张量，压电常数张量，弹性常数张量等等，物质张量是用来描述晶体的物理性质

的。

（3）晶体的弹性　固体物质在外力的作用下都要发生形变，如果物体在小于某一极限值的外力作用之后，仍能恢复原来的形状和大小，则这种形变称为弹性形变，这一极限值称为弹性限度。弹性形变遵守胡克（Hooke）定律，即在弹性限度内，物体的应变与应力成正比。胡克定律可简单表示为

$$S = s\sigma$$

或

$$\sigma = cS$$

式中 S 为应变，σ 为应力，s 称为弹性柔顺常数或简称为弹性常数，c 称为弹性刚度常数或简称为弹性模量。s 和 c 都表征物体的弹性性质，前者表示物体拉伸或压缩的难易程度，而后者表示抗拉或抗压的能力。

在一般情况下，应力和应变都是二阶张量，它们之中的每一个分量都将与另一个张量的九个分量线性地联系着，因此在均匀应力和均匀应变的情况下，有

$$\begin{aligned}
S_{11} &= s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22} + s_{1123}\sigma_{23} \\
&\quad + s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33}, \\
S_{12} &= s_{1211}\sigma_{11} + s_{1212}\sigma_{12} + s_{1213}\sigma_{13} + s_{1221}\sigma_{21} + s_{1222}\sigma_{22} + s_{1223}\sigma_{23} \\
&\quad + s_{1231}\sigma_{31} + s_{1232}\sigma_{32} + s_{1233}\sigma_{33}, \qquad (10.75) \\
&\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots \\
S_{33} &= s_{3311}\sigma_{11} + s_{3312}\sigma_{12} + s_{3313}\sigma_{13} + s_{3321}\sigma_{21} + s_{3322}\sigma_{22} + s_{3323}\sigma_{23} \\
&\quad + s_{3331}\sigma_{31} + s_{3332}\sigma_{32} + s_{3333}\sigma_{33},
\end{aligned}$$

这是由九个方程组成的方程组，右边共有 81 个系数，如果用综合下标表示，则

$$S_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3). \qquad (10.76)$$

同理，我们可以写出

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}S_{kl}. \qquad (10.77)$$

根据张量定义，两个线性联系着的二阶张量的系数形成四阶张量，因此，s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 皆为四阶张量。

s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 是相互关联的，只要知道一个张量的分量值，就

可以求得另一个张量的分量值，但分量之间决非简单的倒数关系，它们之间的关系式为

$$s_{ijkl}c_{klmn} = c_{ijkl}s_{klmn} = \delta_{im}\delta_{jn}. \tag{10.78}$$

由于这两个张量都具有 81 个分量，所以要解这个方程显然是非常复杂的，如果用矩阵法来表示，那么就可以大大简化。

为了解释 s_{ijkl} 分量的物理意义，可以假定施加不同的简单应力，例如施加切应力 σ_{12}，由于在无体积转矩的情况下，不可能没有 σ_{21} 而单独施加 σ_{12}，而且 $\sigma_{12} = \sigma_{21}$，因此

$$S_{11} = s_{1112}\sigma_{12} + s_{1121}\sigma_{21} = (s_{1112} + s_{1121})\sigma_{12},$$

系数 s_{1112} 和 s_{1121} 总是同时出现的，而且在实验上无法将这两个系数分开。为了避免这两个常数的任意性，总是假设它们相等，即它们的后两个下标是对称的，那么就可以写成

$$s_{1112} = s_{1121},$$

该式就说明了 s_{1112} 的物理意义，将该式推广到一般，那么就得到

$$s_{ijkl} = s_{ijlk},$$

即 s_{ijkl} 的后两个下标是对称的。如果对物体施加单向应力 σ_{33}，那么根据方程(10.75)就有

$$S_{12} = s_{1233}\sigma_{33}, \quad S_{21} = s_{2133}\sigma_{33}, \text{ 等等，}$$

由于 $S_{12} = S_{21}$，因此 $s_{1233} = s_{2133}$，推广到一般情况下就有

$$s_{ijkl} = s_{jikl},$$

即 s_{ijkl} 的前两个下标也是对称的。由于这种对称性的存在，s_{ijkl} 的 81 个分量中只有 36 个是独立的。

用类似的方法可以解释 c_{ijkl} 各分量的物理意义，并证明它的前两个下标和后两个下标都是分别对称的，即

$$c_{ijkl} = c_{ijlk},$$

$$c_{ijkl} = c_{jikl}.$$

在张量为对称的情况下，就可以将张量化成矩阵形式。首先将张量的双下标更换成矩阵的单下标，即

张量下标：11　22　33　23,32　13,31　12,21

↓　↓　↓　↓　↓　↓　(10.79)

矩阵下标：　1　2　3　4　5　6；

其次将双下标换成单下标时，某些分量要加一定的倍数，其目的是将张量表达式写成紧凑的矩阵表达式。这些规定为

$$
\begin{aligned}
&\sigma_{ij} = \sigma_n \qquad (n = 1,2,3,4,5,6),\\
&S_{ij} = S_n \qquad (n = 1,2,3),\\
&2S_{ij} = S_n \qquad (n = 4,5,6),\\
&s_{ijkl} = s_{mn} \qquad (m,n = 1,2,3),\\
&2s_{ijkl} = s_{mn} \qquad (m \text{ 或 } n \text{ 之一等于 } 4,5,6),\\
&4s_{ijkl} = s_{mn} \qquad (m,n = 4,5,6).
\end{aligned}
\tag{10.80}
$$

引入这些规定之后，就可将弹性的张量表达式写成紧凑的矩阵表达式。例如张量表达式

$$
\begin{aligned}
S_{11} = {} & s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22}\\
& + s_{1123}\sigma_{23} + s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33},\\
S_{23} = {} & s_{2311}\sigma_{11} + s_{2312}\sigma_{12} + s_{2313}\sigma_{13} + s_{2321}\sigma_{21} + s_{2322}\sigma_{22}\\
& + s_{2323}\sigma_{23} + s_{2331}\sigma_{31} + s_{2332}\sigma_{32} + s_{2333}\sigma_{33}.
\end{aligned}
$$

当换成矩阵表达式后，则为

$$
\begin{aligned}
S_1 = {} & s_{11}\sigma_1 + \frac{1}{2}s_{16}\sigma_6 + \frac{1}{2}s_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}s_{16}\sigma_6 + s_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4\\
& + \frac{1}{2}s_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4 + s_{13}\sigma_3,\\
\frac{1}{2}S_4 = {} & \frac{1}{2}s_{41}\sigma_1 + \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \frac{1}{2}s_{42}\sigma_2\\
& + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \frac{1}{2}s_{43}\sigma_3,
\end{aligned}
$$

或

$$
\begin{aligned}
S_1 &= s_{1n}\sigma_n,\\
S_4 &= s_{4n}\sigma_n.
\end{aligned}
$$

把所有的分量都做如此处理之后就得到

$$
S_m = s_{mn}\sigma_n \qquad (m,n = 1,2,3,4,5,6), \tag{10.81}
$$

这就是弹性的矩阵表达式，或写成下述矩阵的乘积形式：

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}. \qquad (10.82)$$

在 c_{ijkl} 化成矩阵表达式时，无需引入乘数 2 和 4，按照上面的推导过程，就可得到

$$\sigma_m = c_{mn} s_n \qquad (m, n = 1,2,3,4,5,6). \qquad (10.83)$$

在这里我们要提醒两点：第一，将矩阵的分量值恢复到张量分量值时一定要注意式(10.80)中引入的乘数；第二，在进行坐标变换时，必须将矩阵表达式恢复成张量表达式进行变换。

用热力学方法可以证明（证明从略）矩阵 $s_{mn} = s_{nm}$，$c_{mn} = c_{nm}$，即它们的两个下标是对称的。这样，它们的 36 个分量只有 21 个是独立的。由于晶体对称性的影响，独立分量的数目还要进一步减少。各晶类的 s_{mn} 和 c_{mn} 的独立分量数目见本书附录 III。

表 10.2　一些常用晶体的弹性柔顺常数 [10^{-13} 厘米^2/达因]

晶体	点群	s_{11}	s_{22}	s_{33}	s_{44}	s_{55}	s_{66}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{23}	注
TGS	C_2-2	34.0	6.0	93.2	105.1	92.0		−3.4	−22.4			
KDP	D_{2d}-$\bar{4}2m$	17.5		20	79		166	−4	−7.5			
SiO_2(水晶)	D_3-32	12.99		9.56	19.78			−1.54	−1.10	−4.88		
YAG	O_h-$m3m$	3.6			8.69			−0.9				
$NaClO_3$	T-23	20.5			65			−5.8				

方程(10.78)也可以改写成矩阵表达式，即

$$c_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{\Delta^s_{mn}}{\Delta^s}, \qquad (10.84)$$

$$s_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{\Delta^c_{mn}}{\Delta^c}, \qquad (10.85)$$

式中 Δ^s 和 Δ^c 分别表示 s_{mn} 和 c_{mn} 矩阵的行列式，而 Δ^s_{mn} 和 Δ^c_{mn} 分别为 m 行 n 列的余子式．根据方程(10.84)和(10.85)即可相互推算系数值． 作为例子，我们把几种常用晶体的 s_{mn} 值列于表 10.2 中．

10.4.2 晶体的范性性质

如果对物体施加超过弹性限度的应力，在应力撤消之后，物体不再恢复原来的形状，这种形变就称为范性形变．范性形变是不可逆的．就晶体物质而言，范性形变主要有两种形式，即滑移和机械双晶．

(1) *滑移* 滑移是指晶体的一部分相对于另一部分的相对移动，而且晶体的体积保持不变．一般晶体是沿一定的晶体学平面和方向进行滑移，相应的平面称为滑移面，滑移前进的方向称为滑移方向．图 10.9 示出不同类型的滑移模型．

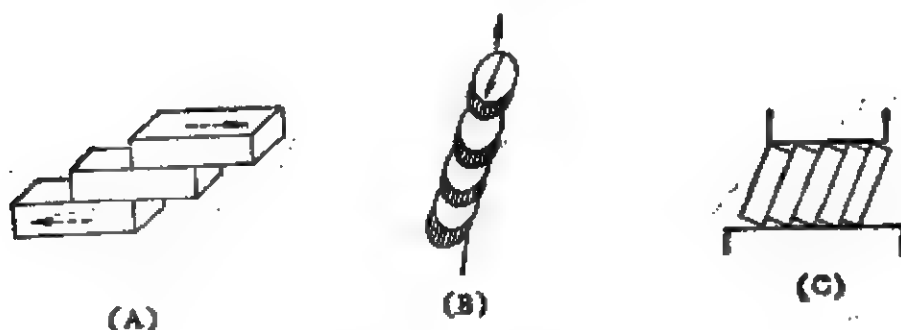


图 10.9 各种滑移模型．

在切应力的作用下(图 10.9(A))，滑移面取向不变，但在单轴的张力(图 10.9(B))或压力(图 10.9(C))的作用下，滑移面的取向将改变．滑移面和在滑移面内的滑移方向称为滑移要素，它们组成滑移系统．晶体中所有等效的滑移面和滑移方向组成一个滑移族．例如，属于 $m3m$ 点群的 NaCl 晶体，滑移面为 $\{110\}$，滑移方向为 $\langle 1\bar{1}0\rangle$．一共有 6 个这样的等效滑移面，如果考虑到正负方向的滑移，则有 12 个滑移系统，但由于正负方向滑移等效，实际上只有 6 个独立的滑移系统．

滑移形变的另一个重要特点是滑移的距离必然是晶胞常数的整数倍，这是因为在范性形变后，组成晶体的质点必然处于平衡位置，即处在晶格的结点上。弹性形变后和范性形变后的内部晶格变化情况如图 10.10 所示。

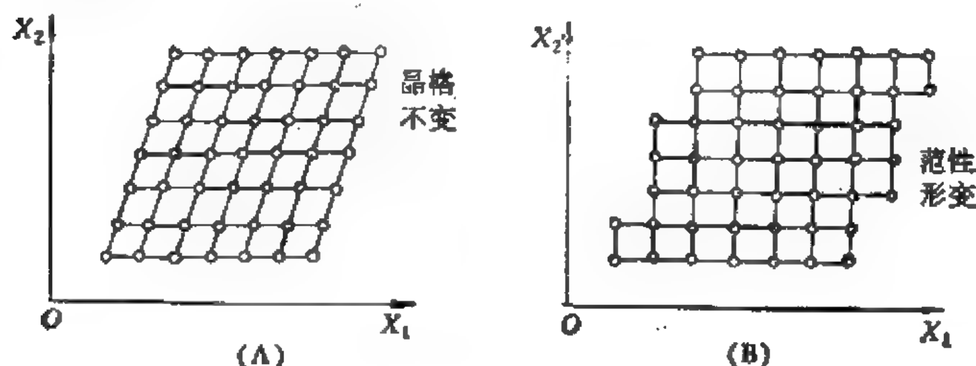


图 10.10 晶格的弹性 (A) 和范性 (B) 形变。

滑移要素可以根据晶体结构来预言，一般说来，密堆积面为滑移面，而密堆积方向为滑移方向，因为面网密度越大，面间距也越大，面与面之间的相互作用力也就越弱，因此更容易产生滑移，而密堆积方向的晶格距离最短，因此移动一个晶格距离所要求的功就越小，于是也就最容易沿此方向滑移。表 10.3 列出几种晶体的滑移要素实例。

表 10.3 滑移要素实例

晶体	点群	格子类型	滑移要素
面心立方金属晶体 Al，Cu 等	$m3m$	F	$<1\bar{1}0>$，$\{111\}$
金刚石型结构晶体 (C，Si)	$m3m$	F	$<1\bar{1}0>$，$\{111\}$
体心立方金属晶体 α-Fe，Nb，Ta，W，Na，K 等	$m3m$	I	$<1\bar{1}1>$，$\{110\}$
NaCl 型晶体 (NaCl，LiF，MgO 等)	$m3m$	F	$<1\bar{1}0>$ $\{110\}$
刚玉 (α-Al_2O_3)	$\bar{3}m$	R	$<11\bar{2}0>$ $\{0001\}$ 或 $<11\bar{2}0>$，$\{10\bar{1}0\}$
石墨 (C)	$6/mmm$	P	$<11\bar{2}0>$，$\{0001\}$

(2) 机械双晶　除了在晶体形成过程中可以形成双晶之外，机械应力也可以使已形成的晶体产生双晶，这样形成的双晶称为机械双晶．机械双晶的形成过程是在外力的作用下（一般用尖劈对晶体加力），组成晶体的质点相对于某一面网发生相对位移，在外力撤消后，晶体两部分以该面网为对称面，成镜面对称，该对称面称为双晶面．图 10.11 示出典型的双晶模型．图中 a-a 表示双晶面，图中上半部虚线表示部分与图中下半部为原始晶体的点阵结构．当由于机械应力而形成双晶时，上半部质点相对于 a-a 面产生位移，位移方向（称为双晶方向）平行于 a-a，位移停止后，上下两部分质点以 a-a 面成镜面对称．上半部质点的位移距离用箭头示出．从图中可看出，质点的位移距离与该质点到双晶面的距离成正比，而且不一定等于晶格的整数倍，这一点就表明了双晶与滑移的本质区别．石英和方解石晶体都能很容易形成上述类型的机械双晶．除上述类型的双晶外，还有其它类型的双晶(如 6.3.4 节所述)．由于机械双晶在范性形变中只起很小的作用，因此，这里就不再详细地讨论它们．

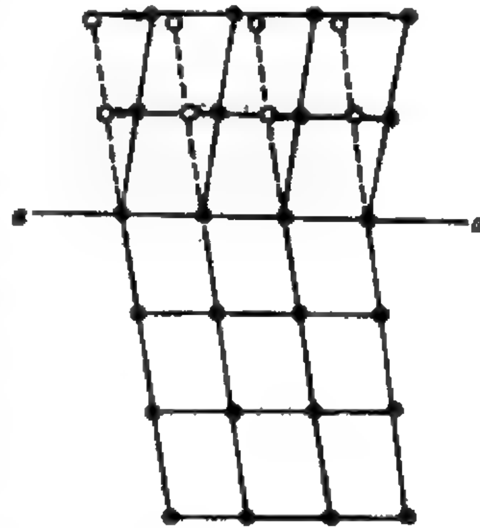


图 10.11　双晶模型．

10.4.3　晶体的解理性

物体在外力的作用下分裂为两部分或更多部分的现象称为碎裂(或破坏)．碎裂是形变的最后阶段，而解理性是碎裂的一个特殊现象，也是晶体物质的重要力学性质．晶体沿某些晶面开裂形成光滑表面的现象称为解理．相应的晶面称为解理面．解理的原因是由于晶体内存在密堆积平面网．这些面网间的相互作用力较小，因此在外力作用下很容易沿此面网开裂成两部分，显然面网密

度越高，面间作用力就越小，也就越容易解理。由于晶体的结构不同，解理面的多少和解理的程度也有所不同。常常将解理分为极完全、完全、中等、不完全和极不完全等五个等级。例如 NaCl（食盐）、$CaCO_3$（方解石）、云母、石墨等等都具有极好的解理性。在矿物学中广泛利用解理性来鉴定矿物晶体和确定晶体的结晶方向。在晶体加工中，也必须充分注意解理性，例如 NdP_5O_{14} 晶体具有极强的解理性，应特别小心以防解理。另一方面，解理面往往垂直于特定方向，例如 TGS 晶体解理面恰恰垂直于热释电轴，因此，可以利用解理性解理成晶片，来加工成热释电器件等。

10.4.4 晶体的硬度

迄今为止，关于硬度尚无确切而统一的定义，也没有统一的计量标准。这主要是因为硬度不是一个物理常数，它的大小不仅依赖于物质本身的性质，而且依赖于测量方法。通常所说的硬度是指物体表面抵抗外力侵入的能力，这种抵抗能力依赖于许多力学特性（例如，弹性限度、弹性模量、范性以及表面强度等等）。不同的测试方法，各种力学性质的作用也不一样，计量标准也不一样。最常用的测量方法有刻划法，压印法，抛磨法等等。莫斯（Moohs）刻划法是以十种矿物的硬度作为硬度标准，分为十级，最软的是滑石一级，最硬的是金刚石，为十级，其它等级的矿物如表 10.4 所列。如果某种晶体被上一级标准矿物所刻划，而它又能刻划下一级标准矿物，则这种晶体的硬度处于此两种标准矿物硬度之间。由此可见，这种硬度标准是很粗糙的，但在实用中却很方便。

Marteus 刻划法是用 90° 锥角的标准金刚石刀，以不同的压力在晶体表面刻划，并以刻划出 10 μm 宽的划痕所用的压力作为硬度计量标准。

总之，刻划法更多地表现了晶体表面的范性和脆性。

压印法是用标准形状的印针，以不同的压力刺入晶体表面，然后测量压印的面积，印针的形状有球面形，圆锥形，90° 的四面锥形等等。

表 10.4 莫斯硬度标准

硬度等级	矿物名称	成　　分	所利用的晶面
1	滑　石	$Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$	(001)
2	石　膏	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	(010)
3	方解石	$CaCO_3$	$(10\bar{1}1)$
4	萤　石	CaF_2	(111)
5	磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$	(0001)
6	正长石	$K[AlSi_3O_8]$	(001)
7	石英石	SiO_2	$(10\bar{1}1)$
8	黄　玉	$Al_2[SiO_4](F,OH)_2$	(001)
9	刚　玉	Al_2O_3	$(11\bar{2}0)$
10	金刚石	C	—

由于压印法只能测量局部的硬度，因此用这种方法测量所得的结果又称为显微硬度．显微硬度除与印针的形状有关外，还与许多测试条件有关，例如压力的大小，加压的速度，加压的时间，印记的测量精度等等．当然，对晶体来说，还与晶体的对称性有关．无论是刻划法或压印法，所测量的结果都能反映出晶体的对称性和各向异性．

§10.5 晶体的热膨胀

晶体在温度发生变化时所产生的应变现象称为热膨胀．这种应变与由应力所产生的应变有着本质的区别，如上所述，由应力所产生的应变是一种场张量所描述的性质，它不一定受晶体对称性的制约，但由温度变化所产生的热应变是由物质张量来描述的，它受晶体对称性的制约．也就是说，外应力可以改变晶体的原有对称性，而温度不能改变晶体的对称性．因此，在晶体不发生相变的前提下，晶体的对称性与温度无关．为了区别这两种应变，在这里我们用 S_{ij}^0 来表示热应力，那么：

$$S_{ij}^0 = \alpha_{ij}\Delta T, \tag{10.86}$$

式中 α_{ij} 为热膨胀系数．

由于 S_{ij}^0 为二阶对称张量，温度 T 为标量，因此 α_{ij} 也是二阶对称张量．在一般坐标系中，α_{ij} 有 6 个独立分量，由于晶体对称性的影响，独立分量的数目还要进一步减少．各晶类的热膨胀张量 α_{ij} 的独立分量数目见本书附录 III．由于 α_{ij} 是二阶对称张量，因此可以主轴化，在将主轴选为坐标轴时，独立分量只有三个，即

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{bmatrix},$$

或写成

$$S_{11}^0 = \alpha_{11}\Delta T, \quad S_{22}^0 = \alpha_{22}\Delta T, \quad S_{33}^0 = \alpha_{33}\Delta T.$$

$[\alpha_{ij}]$ 也可以用矩阵法表示，即

$$S_1^0 = \alpha_1\Delta T, \quad S_2^0 = \alpha_2\Delta T, \quad S_3^0 = \alpha_3\Delta T,$$

式中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 称为主热膨胀系数．在温度升高时，α_{ij} 为正值则表示伸长，α_{ij} 为负值时则表示压缩．的确有些晶体的 α_{ij} 分量为负值，方解石就是其中一例．一些常用的晶体的主热膨胀系数见表 10.5．

表 10.5　常用晶体的热膨胀系数 (10^{-6}/℃)

晶　体	晶系	主热膨胀系数			测试温度
		α_1	α_2	α_3	
铝酸钇	斜方	9.5	4.3	10.8	—
红宝石	三方	4.78		5.31	
水　晶	三方	13		8	室温
方解石	三方	−5.6		25	40℃
$LiNbO_3$	三方	16.7		2.0	
KDP	正方	24.9		44.0	−50℃～50℃
YAG	立方	6.9			—
金刚石	立方	0.89			室温
氯化钠	立方	40			室温

最后需要说明的是，S_{ij}^0 或 α_{ij} 随温度的变化是非线性的，因此在某一温度附近，温度发生微小变化时，方程(10.86)才能成立，也就是说，在不同的温度下，α_{ij} 的值是不一样的．

§10.6 晶体的介电性质

电介质的根本特征是内部电荷都处于束缚状态．因此，在外场（如电场、应力场、温度场等等）的作用下，电介质将产生极化，即物质内电偶极矩的总和不为零．由外电场引起极化的现象称为电极化；由应力引起极化的现象称为压电效应；由于温度达到某一特定区间产生极化的现象称为自发极化．现在我们分别来讨论这几种极化现象和它们所对应的物理性质．

10.6.1 电极化

等量而异号的电荷与它们中心间距的乘积定义为电偶极矩（或简称电矩），单位体积内的电偶极矩定义为极化强度． 在无外场存在的情况下，普通电介质（包括介电晶体）正负电荷的中心重合，或者固有偶极矩成混乱排列，因此总极化强度为零．当在外电场的作用下，正负电荷的中心不再重合，固有偶极矩也会按外电场方向有序排列，因此总的极化强度不再为零，这就是电极化．大部分离子晶体都属于电介质，对于这类晶体来说，总的电极化强度 P 可以表示为

$$P = P_e + P_a + P_d, \qquad (10.87)$$

式中 P_e 表示在外电场的作用下，原子核外层的电子云的电荷中心与原子核的电荷中心不重合所产生的极化强度，称为电子极化强度；P_a 表示正负离子的电荷中心由于电场作用而不重合所产生的极化强度，称为离子极化强度；P_d 表示介质内因有偶极矩受外电场的作用而有序排列所产生的极化强度，称为转向极化强度．固有极化强度一般是由分子形成的，因此又称为分子极化强度．某些特殊晶体能够自发产生偶极矩并有序排列，这种极化强度称为自发极化强度，用 P_s 表示．对于这种特殊晶体，极化强度 P 还应加上 P_s．对于非理想晶体（真实晶体）还存在由于杂质、缺陷、位错、晶界、裂纹等所产生的极化强度，除非专门讨论它们的影响外，在一

般情况下都不予考虑.

10.6.2 晶体的介质极化率和介电常数

根据经典电学理论,电位移 **D**、极化强度 **P** 和电场强度 **E** 存在如下关系:

$$\mathbf{D}=\mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}=\varepsilon\mathbf{E}, \tag{10.88}$$

$$\mathbf{P}=\chi\mathbf{E}, \tag{10.89}$$

式中 ε 为介电常数; χ 为介质极化率. 它们之间的关系为: $\varepsilon=1+4\pi\chi$. 对各向同性介质,矢量 **D**, **P**, **E** 的方向永远保持一致,因此,式(10.88)和式(10.89)是成立的;然而对于晶体,这三个矢量的方向经常是不一致的,因此, **D** 和 **P** 的每一个分量将与 **E** 的三个分量线性地联系着,如果把它们写成分量的形式,则为

$$D_1=\varepsilon_{11}E_1+\varepsilon_{12}E_2+\varepsilon_{13}E_3,$$

$$D_2=\varepsilon_{21}E_1+\varepsilon_{22}E_2+\varepsilon_{23}E_3,$$

$$D_3=\varepsilon_{31}E_1+\varepsilon_{32}E_2+\varepsilon_{33}E_3.$$

用综合下标法就可写成

$$D_i=\varepsilon_{ij}E_j, \tag{10.90}$$

式中

$$[\varepsilon_{ij}]=\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}. \tag{10.91}$$

根据二阶张量的定义, $[\varepsilon_{ij}]$ 是联系两个矢量的线性比例系数,因此, $[\varepsilon_{ij}]$ 形成二阶张量,称为介电常数张量. 同理,对于极化强度 P 也可写成

$$P_i=\chi_{ij}E_j, \tag{10.92}$$

式中 χ_{ij} 称为介质极化率张量,并可写成

$$[\chi_{ij}]=\begin{bmatrix}\chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13}\\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23}\\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33}\end{bmatrix}. \tag{10.93}$$

ε_{ij} 与 χ_{ij} 的关系可写成

$$\varepsilon_{ij} = 1 + 4\pi\chi_{ij}. \tag{10.94}$$

用热力学的方法可以证明，ε_{ij} 和 χ_{ij} 都是二阶对称张量，即 $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$，$\chi_{ij} = \chi_{ji}$，因此它们的独立分量数目减为 6 个。根据二阶对称张量的性质，ε_{ij} 和 χ_{ij} 都可以主轴化，主轴化后只剩下三个独立分量，相应地称之为主介电常数和主极化率。它们的变化过程可以写成

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{对称的}} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{主轴化}} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix},$$

表 10.6　ε_{ij} 和 χ_{ij} 的独立分量

晶　系	ε_{ij} 和 χ_{ij} 矩阵	简化表示
三　斜	$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix}(6)$	$\begin{bmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{bmatrix}$
单　斜	$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{31} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{13} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}(4)$	$\begin{bmatrix} \bullet & \cdot & \bullet \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \bullet \end{bmatrix}$
斜　方	$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}(3)$	$\begin{bmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{bmatrix}$
正　方 三　方 六　方	$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}(2)$	$\begin{bmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{bmatrix}$
立　方 各向同性介质	$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{11} \end{bmatrix}(1)$	$\begin{bmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{bmatrix}$

$$\begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{对称的}} \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{31} \\ \chi_{12} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{23} & \chi_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{主轴化}} \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}.$$

由于晶体对称性影响，这两个张量的分量数还要进一步减少，利用我们前面所述的方法（见 10.2.2 节），即可推导出各晶系所相应的独立分量(见表 10.6)。

介电常数和极化率都是表征电介质晶体介电性质的很重要的宏观物理量，通过对它们的测量和研究，不仅可以搞清物质的极化行为，还可以搞清物质的结构变化情况。

10.6.3 极化弛豫和介质损耗

以上我们研究了在静态电场下，电介质的极化行为. 若在交变电场下，介质的极化行为就与静态电场时有所不同. 一般来说，当电介质突然受到外电场的作用时，极化强度要经过一定的时间（弛豫时间）才能达到最终值. 这一现象称为极化弛豫. 极化强度的三种主要组成部分，即电子极化、离子极化和分子极化的弛豫时间是不同的. 当外加交变电场的速度（或频率）达到一定程度后，某些极化将跟随不及外场的变化，因此对总的极化强度将没有贡献. 极化强度 P 与频率的关系如图 10.12 所示. 从该图中可看出，在直流到微波波段，三者都有可能跟随外电场变化而对总极化强度有贡献，而在可见光频波段只有电子极化. 根据式(10.88)和式(10.89)推知，介电常数 ε 和介质极化率 χ 也是频率的函数. 在直流电场下所测量的 ε 和 χ 称为静态介电常数和静态极化率. 在交变电场下所测得的 ε 和 χ 称为动态介电常数和极化率. 在光频下测量的值分别称为光频介电常数和极化率. 极化弛豫的主要原因是因突然加电场后，电子云的畸变、离子的相对位移和介质内固有偶极矩的转向都需要一定的时间. 由于电子极化过程相当快，在无线电频率波段，完全跟随外场的变化，因此极化弛豫主要是转向极化所造成的.

为了使介质极化，外电场必须消耗一部分能量而使电子云产

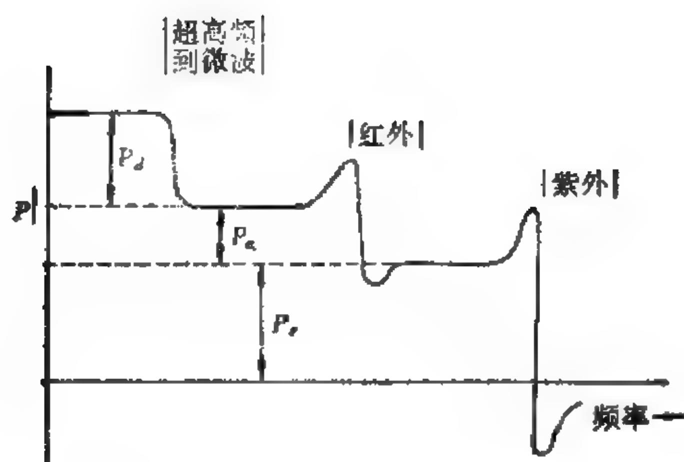


图 10.12　极化强度 P 与频率的关系.

生畸变、正负离子产生相对位移和使固有极化转向. 在电极化过程中,外电场所消耗的这一部分能量称为介质损耗. 显然,介质损耗越大，外电场所消耗的能量就越多. 它是电介质的又一个重要物理参数. 介质损耗还与电场的频率，介质的温度等因素有关.

如果对电介质施加交变电场

$$E = E_0 \cos \omega t,$$

则由于极化弛豫，电位移 D 和介质极化强度 P 都要落后一个相角 δ，D 可表示为

$$\begin{aligned} D &= D_0 \cos(\omega t - \delta) = D_0 \cos\delta \cos\omega t + D_0 \sin\delta \sin\omega t \\ &= D_1 \cos\omega t + D_2 \sin\omega t, \end{aligned}$$

式中 $D_1 = D_0 \cos\delta$，$D_2 = D_0 \sin\delta$.

$$设\quad \varepsilon_1(\omega) = \frac{D_1}{E_0} = \frac{D_0}{E_0}\cos\delta,\quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{D_2}{E_0} = \frac{D_0}{E_0}\sin\delta,$$

代入上式,则得到

$$D = \varepsilon_1(\omega) E_0 \cos\omega t + \varepsilon_2(\omega) E_0 \sin\omega t.$$

由此可见，当 $\omega \to 0$ 时，$D = \varepsilon_1(\omega) E_0$，即 $\varepsilon_1(\omega)$ 就是静电场下的介电常数. 可以证明，$\varepsilon_2(\omega)$ 与介质中的能量损耗成正比，因此，$\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)} = \operatorname{tg}\delta$ 常称为介质的正切损耗，或称损耗因子，它可

用来衡量介质的性能优劣。

§ 10.7 晶体的压电性质

1880 年居里兄弟俩发现，石英、罗谢尔盐、电气石等单晶体在受到外力作用时，在晶体的某些表面上会呈现出电荷，而且其电荷密度与机械应力成正比，当外力反向时，电荷符号改变，这种由机械应力的作用，而使电介质晶体极化，并形成晶体的表面电荷的效应，称为正压电效应。反之，当外加电场于上述晶体时，则晶体会产生形变，这种效应称为逆(反)压电效应(这一效应还应包括电致伸缩效应，但后一种效应，往往很小而忽略不计)。具有压电效应的晶体称为压电晶体。压电晶体只存在于没有对称中心的晶类中。432 晶类虽无对称中心，但由于它的对称性较高，而使其所有压电系数为零，因此，也没有压电效应。这样以来，只有 20 种无对称中心的晶类方可能具有压电性。

10.7.1 压电系数(压电模量)

当沿压电晶体的某一晶轴施加应力时，不仅晶体发生形变，而且产生极化强度 P，P 的大小与所加应力成正比，可表示为

$$P_i = d\sigma_{jk},$$

式中 d 称为压电系数或称压电模量。

应力 σ_{ik} 是一个二阶张量，它有 9 个分量，而晶体的极化强度 $\mathbf{P}_i$ 是一个矢量，它有 3 个分量，当一个一般的应力 σ_{ik} 作用于压电晶体时，极化强度 P_i 的每一个分量都与 σ_{ik} 的每一个分量有关，因此，P_1 可写为

$$P_1 = d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33}.$$

....

同样，可写出 P_2，P_3 的相似方程式。用求和缩写法，可写出简化式

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \qquad (i,j,k = 1,2,3), \tag{10.95}$$

式中 d_{ijk} 为压电系数，它是一个三阶张量．用证明弹性柔顺系数 s_{ijkl} 的对称性的方法，可以证明 d_{ijk} 的后两个下标是对称的，即

$$d_{ijk} = d_{ikj},$$

因而 d_{ijk} 的 27 个分量中，只有 18 个独立分量．如果按式(10.79)将对称的双下标更换成单下标，并引入以下规则：

$$d_{ijk} = d_{im} \qquad (m = 1,2,3),$$

$$2d_{ijk} = d_{im} \qquad (m = 4,5,6),$$

则式(10.95)中的 P_i 的矩阵表达式为

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}. \tag{10.96}$$

压电系数由于受晶体对称性的限制，其独立分量的数目还要进一步地减少。

各个晶类的压电系数的独立分量的数目，利用坐标变换或变换下标的方法可以推导出来。

例如：属于 $D_2 = 222$ 晶类的压电系数矩阵形式和图示形式为

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}_{(3)}, \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \bullet \end{pmatrix}_{(3)}, \tag{10.97}$$

在图示形式中，· 表示等于零的分量；● 表示不等于零的分量，(3)表示独立分量的数目．其它各晶类的压电矩阵的形式见本书附录III。

当一外加电场 E_i 作用于压电晶体上，晶体所产生的应变张量 S_{jk} 的分量与 E_i 分量成正比，即可写成

$$S_{jk} = d_{ijk}E_i. \tag{10.98}$$

应用热力学理论，可以证明逆(反)压电系数 d_{ijk} 与正压电系数 d_{ijk} 相等(见 10.3.2 节)。根据式(10.79)和式(10.80)所规定的规则，式(10.98) 可改写为矩阵表达式

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \tag{10.99}$$

10.7.2 晶体的切型与压电性能

压电晶体的切割方位和所采取的振动模式对机电转换、声传播等物理效应的影响很大，为了使晶体产生一定的振动模式（方式），而且具有低的频率温度系数、高的机电耦合系数等性能，压电晶体可切成不同的切型。

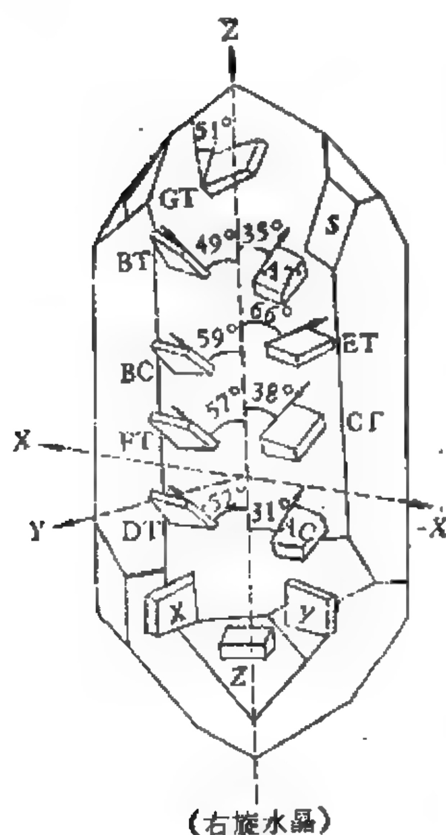


图 10.13 水晶常用的切割方位及符号示意图(右旋晶体).

压电水晶的压电系数，虽然不算很大，但这种晶体的稳定性与机械强度很好，它是古老的压电晶体，至今仍是用量最多的一种压电晶体。人工合成水晶现在仍然是高频谐振器的主要材料，水热法生长水晶仍是一个较完整的工业体系。现在我们以水晶为例来讨论晶体的切型与压电性能的关系。

水晶的点群为 D_3-32（不管它是左型还是右型），在选取坐标轴时，Z 轴平行于 3 次对称轴，X 轴平行于 2 次对称轴，Y 轴垂直于 X，Z

轴。由于该晶体对称性的特点，X，Y，Z 轴方向的物理性能是不同的，Z 轴是光轴，光线沿 Z 轴通过晶体时，不发生双折射现象。水晶在光轴方向的电导率远远超过其它方向上的电导率。Z 轴方向无压电性。沿着 X 轴方向施加机械力时，在晶体的 X 面上能引起最强的束缚电荷，每个轴的两端所激励引起的电荷是异性的。当沿 Y 轴加机械力时，在 Y 轴方向上不能产生极化，因此 Y 轴又称机械轴。

多年来，人们对水晶的切割方法进行了大量的研究工作，形成了一套特殊的规定，常用的一套切型的切割方位及符号如图 10.13 所示，即垂直于 X，Y，Z 轴的切片分别称为 X 切片，Y 切片和 Z 切片。

当切取一长方形切片时，使其中一棱边保持与电轴（X 轴）平行，而另一棱边则与光轴（Z 轴）成一定倾斜角度 γ，从 $+X$ 轴向坐标原点看去，γ 角绕 X 轴顺时针旋转为负值，逆时针为正值。水晶切片的取向与符号列于表 10.7 中。

表 10.7　水晶切片的取向与符号

切型符号	γ 角	与坐标轴的关系
X		⊥ X 轴
Y		⊥ Y 轴
Z		⊥ Z 轴
AT	$+35°15'$	
BT	$-49°$	
CT	$+38°$	有时与 X 轴成 45° 倾斜角
DT	$-52°$	有时与 X 轴成 45° 倾斜角
ET	$+66°30'$	
FT	$-57°$	
GT	$+51°31'$	
AC	$+31°$	
BC	$-59°$	

水晶晶体的压电模量矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{10.100}$$

在使用水晶晶片时，切型不同，其机电性能也有很大的不同，例如：Z 切型的晶片在 Z 方向上，根据式(10.100)的第三列，不可能有极化现象发生，即如果作用力平行于 Z 轴方向时，无压电效应。X 切型的晶片压电效应最强。沿 X 方向施加应力 σ_1，则压电方程为

$$P_1 = d_{11}\sigma_1, \quad P_2 = P_3 = 0, \tag{10.101}$$

即在 X 方向呈现电极化，这时电极化方向与外加作用力方向一致，这种效应称为纵压电效应。若使用 Y 切型晶片时，在 Y 方向施加应力 σ_2，则其压电方程为

$$P_1 = -d_{11}\sigma_2, \quad P_2 = P_3 = 0, \tag{10.102}$$

这时所产生的电极化方向与 Y 轴垂直，而且电荷符号与纵压电效应相反，称这种效应为横压电效应。

在实际工作中，由于 X 切型和 Y 切型晶片的频率温度系数均不够理想，作为谐振器、滤波器等器件的切型，多采用其它斜切型晶片，一般说来，在高频使用时，往往多采用 AT、BT 等切型晶片，在低频使用时，多采用 CT，DT，ET，FT 等切型晶片。

10.7.3 压电晶体

自从 1880 年在水晶上发现了压电效应以来，研究并进行过测量的压电晶体已达 800 多种，但有广泛使用价值的只有少数几种。

本世纪四十年代以来，已完成了对许多压电晶体（例如：水晶以及罗谢尔盐（KNT）、酒石酸乙二胺（EDT）、磷酸二氢钾（KDP）、磷酸二氢铵（ADP）、硫酸锂（$LiSO_4$）·H_2O 等水溶性晶体）的滤波器、振荡器和机电换能器等方面的研究。

近五十年来，又研究成功了许多压电晶体，主要是钙钛矿型结构的铌酸锂（$LiNbO_3$）、钽酸锂（$LiTaO_3$）、铌酸钾（$KNbO_3$）、钽酸钾（$KTaO_3$）等和钨青铜型结构的铌酸钡钠、铌酸锶钡、铌酸钾

锂等以及层状结构的钛酸铋、锗酸铋等晶体，还有 Tl_3BX_4($B=V$, Ni, Ta; $X=S$, Se) 和磷酸铝 ($AlPO_4$) 等晶体。

六十年代以来，还研制成功了既有半导体特性，又具有压电性的许多种晶体；称为压电半导体，例如：单质晶体硒 (Se) 和碲 (Te)；II-VI 族化合物的 ZnO, CdS, ZnS, CdSe, CdTe 和 ZnTe 等，III-V 族化合物的 GaAs, InSb, GaP, InAs, AlP 等，还有三元化合物，诸如：Ag_3AsS 等等。另一类重要的压电材料是压电陶瓷，诸如：钛酸钡 ($BaTiO_3$)、铁钛酸铅、钛酸铅等。还有三元体系和四元体系压电陶瓷，如：$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $xPb(Fe_{1/3}Sb_{2/3})O_3$-$yPbTiO_3$-$zPbZnO_3$ 等。

七十年代以后，又研究了有机高聚物压电材料。1969 年 Kawai 发现单轴拉伸的聚偏氟乙烯有较大的压电性，其压电效应与压电水晶在同一数量级，后来国内外对聚偏氟乙烯及其共聚物薄膜的压电性又进行了大量的研究，并取得了一定的成果。压电高聚物可用于声电换能器，水声换能等方面。

压电谐振器，不仅是无线电设备中的一种重要元件，而且已开始在日常生活设施中广泛应用，例如，在石英表、电子钟、彩色电视和磁带录音机等。因此，对压电材料的研究仍有着它的重要意义与作用。

§10.8 晶体的热释电性质

某些晶体内的偶极矩能够自发地有序排列，而形成自发极化强度 P_s。当温度变化时，这种自发极化强度 P_s 将发生变化。这种效应称为热释电(有的人称为热电)效应，具有热释电性质的晶体称为热释电晶体。

晶体的热释电效应最早是在电气石 ($HgNaMg_6B_6Al_{12}Si_{12}O_{62}$) 晶体上发现的；自本世纪六十年代以后，由于热释电红外探测器与热释电摄象管发展的需要，陆续地发现与研制出一些具有应用价值的热释电晶体，较重要的有：钛酸钡 ($BaTiO_3$)、硫酸三甘氨

酸 (TGS)、亚硝酸钠 ($NaNO_2$)、铌酸锂 ($LiNbO_3$)、钽酸锂 ($LiTaO_3$)、铌酸锶钡 (SBN) 等晶体和一些陶瓷材料．高聚合物材料等．

10.8.1 热释电晶体的结构特点

根据式(10.53)，热释电效应可表示为

$$dD_i = P_i dT$$

但一般用 dP_i 而不用 dD_i 表示，因此，热释电系数可表示为

$$p_i = \frac{dP_i}{dT}, \qquad (10.103)$$

式中 P_i 为矢量，因此 P_i 亦为矢量，即一阶张量．根据诺埃曼原则，**Pi** 必须与晶体的对称性相一致，因此具有对称中心的晶体不可能具有热释电效应，只有晶体中存在特殊的单极化轴方向时才具有热释电效应．所谓单极化轴是指轴的两端不能通过该晶体的任何对称要素的对称操作而相互重合．例如水晶的点群为 D_3-32，它虽无对称中心，而且 3 次对称轴方向也是单向，但不是极轴，因为 3 次对称轴的两端可通过与其垂直的 2 次对称轴的对称操作而相互重合，它的 2 次对称轴是极轴，但不是单向，所以水晶只有压电效应，而无热释电效应．因此，在我们知道了晶体所属点群后，就可辨别它是否是热释电晶体．

我们对所有晶类进行了分析以后发现，只有 10 种晶类才具有热释电性，这些晶类以及对热释电系数的限制、分量形式等都列于表 10.8 中．

晶体的热释电性来源于晶体的自发极化 P_s．在呈现自发极化的晶体中，根据极化总电场与外部电场的线性与非线性函数关系，可进一步分类，如电气石、硫酸锂和钛酸钾(没有居里点 T_c 的晶体)就是线性晶体材料，这类晶体的热释电特性、自发极化 P_s 和热释电系数等均较小，因此多不用作热释电晶体材料．另一类是非线性晶体材料，它的自发极化 P_s 方向可被外加电场所反向，称这类晶体为铁电晶体，现在有实用价值的热释电晶体几乎都是铁电晶

体。

表 10.8 热释电晶类

晶系	晶类	对 P_s 矢量的限制	P_s 的三个分量形式
三斜	C_1-1	无任何限制	(p_1, p_2, p_3)
单斜	C_2-2 C_s-m	P_s // 唯一的 2 次对称轴 P_s 在 m 内是任意的	$(0, p, 0)$ $(p_1, 0, p_3)$
斜方	C_{2v}-$mm2$	P_s // 唯一的 2 次对称轴	$(0, 0, p)$
正方	C_4-4 C_{4v}-$4mm$	P_s // 唯一的 4 次对称轴 P_s // 唯一的 4 次对称轴	$(0, 0, p)$ $(0, 0, p)$
三方	C_3-3 C_{3v}-$3m$	P_s // 唯一的 3 次对称轴 P_s // 唯一的 3 次对称轴	$(0, 0, p)$ $(0, 0, p)$
六方	C_6-6 C_{6v}-$6mm$	P_s // 唯一的 6 次对称轴 P_s // 唯一的 6 次对称轴	$(0, 0, p)$ $(0, 0, p)$

10.8.2 热释电探测器对晶体材料的要求

目前，热释电晶体主要是用来作热释电探测器与热释电摄象管。当热释电晶体的温度发生变化时，在垂直于 $\mathbf{P}_s$ 的晶体表面上，产生面束缚电荷，其电荷密度 $\sigma_s = P_s$。这些面束缚电荷通常被晶体内部和空气中的自由电荷所中和。由于 P_s 的值随温度上升而下降，如有周期调制的红外光照射晶体，而晶体的温度和 σ_s 均将以调制频率 f 作周期性变化，结果在垂直于晶体的 P_s 的两个外表面之间就出现开路交流电压 V。令在晶体表面上镀上电极，再联结到前置放大器（如图 10.14 所示），则周期调制红外光就会在前置放大器 A 输入端产生交流信号电压 ΔV，整个装置就成为一个热释电红外探测器，它在红外技术中具有特别重要的应用。

如果温度对时间的变化率为 $\frac{dT}{dt}$，则 P_s 对时间的变化率为 $\frac{dP_s}{dt}$，这相当于外电路上流动的电流。设电极面积为 A，负载电阻为 R，则出现的交流信号电压 ΔV 的大小为

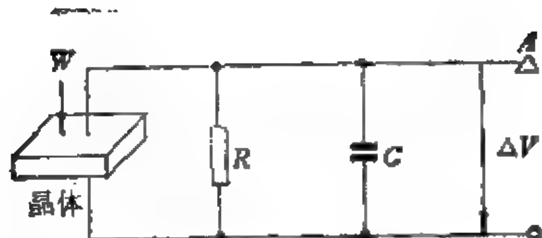


图 10.14 热释电探测器工作原理示意图.

$$\Delta V = A \cdot R \cdot \left(\frac{dP_s}{dt}\right) = A \cdot R \cdot \left(\frac{dP_s}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right), \quad (10.104)$$

式中 $\frac{dP_s}{dT}=p_i$ 为晶体的热释电系数，当 ΔT 比较小时，$\frac{dP_s}{dT}$ 可以看作为常数，输人信号 ΔV 正比于温度变化的速度，而不取决于晶体与辐射是否达到热平衡。

对于作为红外探测器用的晶体材料，首先要求具有大的热释电系数 p_i。要热释电系数大，就要求 P_s 随温度 T 变化大。对于作为红外探测器晶体材料来说，还要求受红外线照射后温度上升要快，这就要求晶体材料对红外线吸收大，热容量要小。此外，还要求晶体的介电常数 ε 小，介质损耗 $\mathrm{tg}\,\delta$ 要小，特别是在高频应用时，这一点很重要。

热释电探测器的性能最终将取决于所用晶体材料的优劣。不同频率下工作的热释电探测器，对晶体材料有不同的选择标准。在高频大面积的情况下，可采用品质因数 $M_1=\frac{p_i}{c'\varepsilon}$，式中 p_i 为热释电系数，c' 为比热容，ε 为介电常数。M_1 反映热释电的电压灵敏度。在低频小面积的情况下，用品质因数 $M_2=\frac{p_i}{c'}$，它反映了热释电的电流灵敏度。在介于高频与低频范围之间的中频段时，所用的品质因数 $M_3=\frac{p_i}{c'\sqrt{\varepsilon}}$。

热释电摄象管是以热释电体靶面代替光导靶面，用于红外热成象的摄象器件。选择摄象管靶面材料要求优质因子 $M(n)$ 要

高，热扩散率要低，靶电容要小，即要求介电常数 ε 要小。热释电摄象管靶面材料优质因子：$M(n)=\frac{p_i}{\rho c_p \varepsilon^n d^{(1-n)}}$，式中，指数 n 可为 0，$\frac{1}{2}$，1；ρ、c_p、ε、d、p_i 分别为晶体的密度、比热、介电常数、靶厚、热释电系数。另外要求晶体的居里温度要高、不退极化。

10.8.3 热释电晶体

近些年来，热释电探测器材料有较大的发展，这主要是由于热释电红外探测器在空间、红外与激光等方面的广泛应用以及由于热释电摄象管的发展。新的应用对热释电材料提出了更高的要求，促进了热释电晶体材料的发展。

现在，已知具有热释电性的材料多达千种以上，但是，对其热释电性进行过研究的仅有百种左右，而真正符合实用要求的不过十多种。因此，大量的材料的探讨工作还有待今后的开展。

目前，认为比较有发展前途的有四类热释电材料，即硫酸三甘氨酸（TGS）晶体系列，氧化物单晶，陶瓷材料与有机聚合物材料。

在单晶材料方面的研究，当前大多集中在 TGS 晶体系列、钨青铜型与钙钛矿型结构的晶体材料。现分别扼要地阐述如下：

(1) TGS 单晶［$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$］系列　直到现在，这类晶体材料的热释电灵敏度为最高，在室温下，这类晶体的热释电系数 p_i 大，介电常数 ε 小，故 $\frac{p_i}{\varepsilon}$ 高，优质的 TGS 晶体易于从水溶液中生长。但它的缺点是居里温度 T_c 低，并易于退极化，由于它是水溶性晶体，故易潮解，物理化学稳定性差，切割与研磨问题较多。关于如何改进 TGS 晶体的热释电性的研究工作可算是开展最多的，其中的工作主要有如下几方面：

(i) 氘化 TGS(DTGS)。TGS 晶体最大的缺点之一是 T_c 低，超过 T_c 点温度，晶体就要退极化，从而失去热释电性，这限制了它

的使用温度。将 TGS 中的氢用氘取代，即氘化后，可将其 T_c 从 49℃ 提高到 62℃ 左右，而热释电性并不变坏，这样就扩大了晶体使用温度的范围，氘化后的 TGS 的分子式可写为



$$(ND_3CH_2COOD)_3D_2SO_4,$$

其分子中，在—CH_2—基中的氢原子在一般情况下是不易取代的。

(ii) 掺 L-α 丙氨酸 TGS(α-LATGS) 晶体。TGS 晶体的另一重要缺点是会退极化，退极化后就不具有热释电性。若在 TGS 晶体中掺入少量的 L-α 丙氨酸便可以使它锁定极化。掺入 L-α 丙氨酸的 TGS 晶体，可记为 α-LATGS。α-LATGS 晶体比起 TGS 晶体来说，其介质损耗小，交流电导小，直接改进了器件在中频和中等面积探测器的性能，但缺点是掺杂的优质完整 TGS 晶体比纯 TGS 晶体较难生长，晶体中掺入 L-α 丙氨酸的均匀性较差。

(iii) 氘化掺杂 TGS (LADTGS) 晶体。为了使 TGS 晶体既能提高 T_c 又能锁定极化，可将氘化与掺 L-α 丙氨酸同时进行，这样就可获得氘化掺杂 TGS (LADTGS) 晶体，这种晶体既可使 T_c 温度提高到 62℃，又能锁定极化，但缺点是难于生长出优质完整的晶体，而且晶体的均匀性变得比 α-LATGS 晶体更差了。

(iv) 掺 α-L 丙氨的硫酸和硒酸 TGS 混晶 ($LATGS_{1-x}Se_x$) 晶体。在配制 LATGS 晶体原料时，可适当调节 H_2SO_4 与 H_2SeO_4 量的浓度比，然后再用这种原料生长晶体，于是便可得到掺丙氨酸的硫酸和硒酸三甘氨酸混晶，这种晶体的热释电性能优于 LATGS 晶体，但缺点是降低了工作温度范围。

(v) 氟铍酸三甘氨酸和氘化氟铍酸三甘氨酸 (TGFB 和 DTGFB) 晶体。这两种晶体的生长方法与 TGS 晶体的类似，区别在于用 H_2BeF_4 取代 H_2SO_4，它的热释电系数 p_i 较 TGS 的为小，但由于它的介电常数 ε 较小，因而 $\frac{p_i}{\varepsilon}$ 和 $\frac{p_i}{\sqrt{\varepsilon}}$ 均较 TGS 的大，并且居里温度 T_c 较 TGS 的高 25℃，但要生长优质的晶体更加困难些，而且 H_2BeF_4 有较强的腐蚀性和有毒的。

(vi) 掺阳离子的 TGS 晶体。一般说来，掺阳离子的 TGS 晶

体，其热释电性变坏，但为了特殊用途，有人在 TGS 溶液中掺入 Li_2SO_4，而使 Li^+ 进入 TGS 晶体。

(2) 正方钨青铜型结构的晶体　这种结构型的典型晶体代表为铌酸锶钡（$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$）单晶体，简称 SBN 单晶体。SBN 单晶为 $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$ 固溶体。SBN 晶体的一个特点是 Sr 与 Ba 原子数比例可在一定范围内变化，晶体在 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围内呈正方钨青铜型结构，点群为 C_{4v}-$4mm$，晶胞常数为 $a=12.430$ Å，$c=3.941$ Å，室温下自发极化强度为 32×10^{-2} 库仑/米²，晶体的熔点在 1500℃ 左右，晶体的密度为 5.4×10^3 千克/米³，莫氏硬度为 5.5，不潮解，机械性能良好，晶体多采用提拉法生长。

SBN 晶体具有相当大的热释电系数 p_i，有较高居里温度 T_c，并随着 Sr/Ba 的比例而变化。表 10.9 列出了不同的 Sr/Ba 比例的 SBN 晶体的热释电系数 $p_i\left(\frac{dP_s}{dT}\right)$和居里温度 T_c。

表 10.9　SBN 晶体的热释电系数 p_i 与 T_c 随 Sr/Ba 的变化情况

晶　　体	$p_i=\frac{dP_s}{dT}$ ($\times10^{-6}$ 库仑/厘米² · K)	居里温度 T_c(℃)
$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$		
$x=0.25$	0.31	40°
$x=0.33$	0.11	66°
$x=0.41$	0.07	78°
$x=0.52$	0.06	105°

对 SBN 晶体掺入 Pb 或镧系元素进行改性取得了一定效果。在 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ 掺以 1 mol% La_2O 和 Nb_2O_3，产生的热释电性与 $Ba_{0.33}Sr_{0.67}Nb_2O_6$ 的相同，即具有较高的热释电系数 p_i 与高的介电常数，掺 La 和Nd 的 SBN 比$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ 晶体的优点是不退极化，掺同量 Sm，Gd，Lu 对晶体的性能影响较小。在 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ 晶体掺入小量的 Pb，除了得到比未掺 Pb 的晶体具有更好的热释电性能外，还可减少激光损伤。

(3) 钽酸锂（$LiTaO_3$）和铌酸锂（$LiNbO_3$）晶体　钽酸锂和

铌酸锂这两种晶体在结构与性能上极为相似，并且都具有多种用途，是属于多功能的晶体. 目前，广泛作为压电、热释电、电光和非线性光学等方面的晶体材料，可用来制作高温换能器与滤波器、红外热释电探测器、激光调制器、激光倍频器等器件. 当前，国内外对 $LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 晶体的生产和应用均普遍受到重视，并且不断地研制出高质量的大单晶体. 这两种晶体均为铁电晶体，铁电相的点群为 C_{3v}-$3m$，而顺电相的点群为 D_{3d}-$\bar{3}m$，它们的结构都类似于钛铁矿型结构. $LiTaO_3$ 晶体晶胞常数为 $a=5.4740$ Å，$\alpha=56°10'$；$LiNbO_3$ 晶体晶胞常数为 $a=5.4944$ Å，$\alpha=55°52'$.

$LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 晶体是近些年来很引人注意的热释电晶体材料，这两种晶体均采用提拉法生长.

$LiTaO_3$ 晶体的熔点为 1600℃，在室温下，它的热释电效应不如 TGS 晶体的，但在低于 0℃ 和高于 45℃ 时都比 TGS 晶体的要高. 它的居里温度为 620℃，故能在很宽的温度范围内使用，并具有品质因子高、不退极化、物理化学性质稳定、机械强度高等优点.

$LiNbO_3$ 晶体的熔点为 1240±5℃，其热释电性能与 $LiTaO_3$ 的相比时要差一些.

近年来，在研究高掺杂的 $LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 晶体时，发现了一种新的热释电效应，即当光照射这类无对称中心的晶体时，晶体内杂质的电子组态激发，使电偶极矩发生变化，因而引起了瞬时的微观极化强度的改变，这种热释电效应是由光激发杂质原子而引起的，而我们前面所介绍的正常热释电效应则是由于温度的变化而引起的. 掺 Cr^{3+} 的 $LiTaO_3$、掺 Cr^{3+} 的 $LiNbO_3$ 晶体都可发生这种效应.

上面我们仅就几种较典型的热释电晶体作了些评述，为了满足红外热释电探测器件发展的需要，应探索新的热释电晶体材料，同时应大力开展对现有的热释电晶体性能的改性工作.

§ 10.9　晶体的铁电性质

在热释电晶体中，某些晶体不但具有自发极化的性质，而且这种自发极化的方向会因外电场的作用而反向，我们称这样一类的热释电晶体为铁电晶体，其实，铁电晶体并不含铁，这样称呼的原因是铁电晶体可以形成与铁磁体的磁滞回线相类似的电滞回线。

压电晶体、热释电晶体和铁电晶体之间有如下的关系：在没有对称中心的 21 种晶类中，其中只有 20 种晶类具有压电性质，只要晶体的对称性属于这 20 种晶类之一，就可能具有压电性质，在 20 种具有压电性的晶类中，其中只有 10 种具有单极性轴的晶类，可能具有热释电性质。铁电晶体是热释电晶体中的一亚类，铁电晶体必然具有热释电效应和压电效应，但热释电晶体未必都是铁电晶体。晶体的铁电性质不能根据其内部结构的对称性来预测，只能通过实验来确定。

铁电晶体主要是利用它们的压电性、热释电性、电光性能以及高的介电性。近些年来又发现某些铁电晶体的多畴结构可使晶体的非线性效应比单畴结构增强许多倍，这对于激光倍频器件和光参量振荡器件是一个值得研究的重要课题。另外，对铁电晶体的相变临界现象以及电畴生长的研究有助于一般相变理论的发展。

10.9.1　电滞回线

铁电晶体内部自发极化强度的方向不一定都完全相同，而是具有类似于孪晶的区域，在每一个区域内，自发极化的方向是一致的，这些区域称为铁电畴。铁电体的一个重要特征是具有电滞回线，现在以 180° 畴铁电体为例来说明电滞回线的形成过程。每一个铁电畴的极化强度方向只能沿一个特定的晶轴方向，假设极化强度的取向只能沿一个特定晶轴的正向或负向，则晶体中只有两种畴（正畴和负畴），极化方向互成 180°，具有这种特性的铁电体称为 180° 铁电体。当不存在外电场 E 时，由于晶体的内能总要趋

于最低，因此整个晶体的总极化强度也必然趋于零。但当很弱电场E加到晶体上时，铁电体将作为普通电介质产生线性极化（如图10.15中OA线段所示)。随着电场强度的增加，极化强度与电场方向一致的铁电畴变大，而与电场方向相反的铁电畴变小，这样总极化强度随外电场的增加而迅速增加（如图10.15中AB曲线所示)。电场强度E继续增大，最后可使整个晶体成为只有一种取向的单畴，晶体的自发极化强度达到饱和（即曲线上C点)。再继续增大外电场时，则极化强度P随外电场成线性的增加，这同一般电介质相同。将线性部分外推到电场为零时，在纵轴上所得到的截距即为自发极化强度P_s。如果电场E由曲线上C点开始降低，晶体的极化强度亦随之减小，在$E=0$时，由于已转向电畴不能全部自动反转，P_s不等于零，但晶体内可能有部分铁电畴因热运动等因素而自动反向，$P\sim E$曲线并非直线下降，而交于纵轴上P_r点，$O—P_r$称为剩余极化强度。当电场反向达到E_c时，晶体内正、负电畴相等，剩余极化强度P_r全部消失（$P=0$）。反向电场再增大时，极化强度就开始反向，E_c称为矫顽电场强度，当电场继续沿负方向增加时，极化强度又可达到反向饱和值，然后电场再由负值逐渐变为正值时，极化强度沿$C'C$曲线回到C点，整个极化强度形成一个闭合回线，并称它为电滞回线，电滞回线为铁电晶体最重要的特征标志。剩余极化P_r小于自发极化P_s，两者相差越大，就表示该晶体越不易成为单畴晶体。

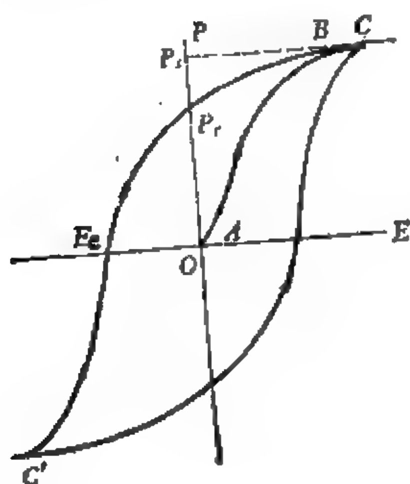


图 10.15 电滞回线.

铁电晶体的电滞回线图形可通过示波器显示出来。

10.9.2 铁电晶体的居里温度T_c

类似于铁磁体，铁电晶体也普遍存在着一个临界温度T_c。铁

电晶体的结构是随温度而变化的．具有铁电性质的结构称为铁电相，而无铁电性质的结构称为顺电相．由铁电相变化到顺电相所相应的温度称为铁电相变温度，或称居里温度 T_c（也称居里点 T_c）．根据热力学的观点，铁电相变可分为两类，一类是相变时伴随着潜热的产生，称为一级相变，晶体在一级相变时，自发极化在居里点 T_c 处发生不连续的改变，钙钛矿型结构的钛酸钡（$BaTiO_3$）等晶体的相变属于这种类型．另一类相变呈现出比热的突变，无潜热发生，称为二级相变，晶体在二级相变时，自发极化不发生不连续的突变．KDP 型结构的晶体（ADP，KDP 等晶体）属于这种类型．一般说来，当晶体由顺电相（即非极性结构）转变到铁电相（即极化结构）时，顺电相经过微小畸变而变成铁电相，因此，铁电相结构的对称性要比顺电相结构的对称性低．这意味着晶体由顺电相经居里点 T_c 转变到铁电相时，晶体的对称性降低．有些晶体可能存在多个相变温度，然而只有由顺电相转变到铁电相所相应的温度才是铁电相变温度，而其它的仅能称为相变温度． 例如，

$BaTiO_3$ 晶体具有三个相变 $3m \xrightarrow{-90℃} mm2 \xrightarrow{50℃} 4mm \xrightarrow{120℃} m3m$．

$3m$，$mm2$ 和 $4mm$ 均为铁电相，$m3m$ 为顺电相，因此，120℃ 才是它的居里点 T_c． 有的晶体在某一温度区间为铁电相，因此这种晶体有上、下两个居里温度 T_c，例如，酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）晶体，温度在 24℃ 到 −18℃ 区间才是铁电相，24℃ 称为它的上居里温度，−18℃ 称为下居里温度．另外，还有少数铁电晶体，在未达到铁电相变温度时就已分解或熔化，所以没有居里温度 T_c，即不存在顺电相． 例如，六水硫酸铝胍（$C(NH_2)_3Al \cdot (SO_4)_2 6H_2O$）等晶体即属于这种类型．从铁电晶体的电滞回线中可以看出，它的极化强度随外电场的变化是非线性的，所以铁电晶体的介电常数随外加电场而变，因此介电常数要在不致引起畴反转的弱电场下测量．铁电晶体的介电常数与温度的依赖关系是非线性的，在居里温度 T_c 附近具有一个极大值（其数量级可达 10^4—10^5），这一现象称为介电反常．在高于 T_c 的温度范围内，介电常

数 ε 的变化遵守居里-外斯定律，即

$$\varepsilon=\frac{C}{T-T_0}+\varepsilon_e, \tag{10.105}$$

式中：C 为居里常数，T_0 为特征温度，一般低于或等于居里点 T_c，ε_e 代表电子位移极化时对介电常数的贡献。由于 ε_e 的数量级比前一项小得多，故在居里点 T_c 附近可忽略不计，这样式(10.105)可改写成

$$\varepsilon=\frac{C}{T-T_0}. \tag{10.106}$$

10.9.3 铁电晶体相变的微观机制

实验证明，晶体从顺电相到铁电相的过渡总是伴随着晶格结构的改变，并且晶体的对称性总是要降低的。下面我们分述两种典型的铁电晶体的微观机制。

(1) *无序-有序型相变铁电体* KDP 型晶体属于这种类型相变的铁电体。在室温下，KDP 晶体属于正方晶系，点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$。它具有压电性。在低于 123 K 时，相转变到点群为 $mm2$ 的铁电相，用 X 射线和中子衍射所测定出的 KDP 晶体的结构如图 5.43 所示。

在这个结构中，铁电性质与 $(PO_4)^{3-}$ 和质子 H^+ 有关，而 K^+ 在相变过程中，晶格的位置没有改变。$(PO_4)^{3-}$ 形成四面体结构，所有氧处于四面体的顶角上，而磷在四面体中央。在晶格中，磷氧四面体成层状排列，每层上的四面体又排列成正方体，每个四面体又处在其他四个四面体的中央，且每个 $(PO_4)^{3-}$ 由氢键相连。中子衍射实验表明，平均说来，有两个质子 H^+ 分属于 $(PO_4)^{3-}$，而形成 $(H_2PO_4)^-$。质子 H^+ 的位置不是在两个氧连线的正中间，而是偏距于某个氧的一方(如 10.16 所示)，这样在氧的连线上，每个质子 H^+ 有两个势能相等的平衡位置。关于 KDP 晶体在温度低于 T_c 时具有铁电性的问题，曾有过各种不同的解释。质子有序化模型理论认为，当温度低于 T_c 时，每一个氢键的质子 H^+ 有相对

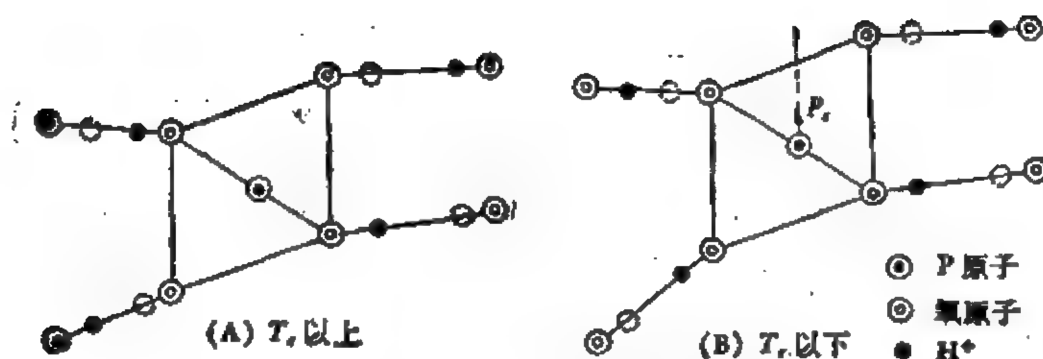


图 10.16 $(H_2PO_4)^-$ 周围氧连线上质子 H^+ 的位置.

于键中心对称的两个位置，而对于任何一个 $(PO_4)^{3-}$ 只有两个H与之接近，当两个氢都靠近 $(PO_4)^{3-}$ 上面的两个氧或下面的两个氧时，其所形成的 $(H_2PO_4)^-$ 就出现偶极矩，当两个氢都靠近 $(PO_4)^{3-}$ 上面的两个氧时，居于氧四面体中心的 P^{5+} 便沿 c 轴向上位移，因而每一个晶胞的正电荷中心也顺 c 轴上移，而呈现沿 c 轴的偶极矩. 当两个氢都靠近 $(PO_4)^{3-}$ 下面的两个氧时，便会产生 c 轴反向的偶极矩. 然而，当一个氢靠近 $(PO_4)^{3-}$ 上面的而另一个靠近下面的氧时，这样一上一下的排列方式有四种，它们所形成的偶极矩都垂直于 c 轴. 当晶体的对称性降低（由正方晶系转变到斜方晶系）时，两个质子 H^+ 全在上面或全在下面的分布所对应的能量比较其它四种排列方式为低，出现的几率较大. 所以晶体是沿 c 轴极化，从而显示出铁电性质.

这种质子 H^+ 有序化的相变过程，已为X射线和中子衍射实验所证实. 这个理论称为质子 H^+ 的有序化理论，利用这个理论可以说明 KDP 型晶体的一系列性质，例如介电常数 ε 对温度 T 的依赖关系，当温度高于居里点时，介电常数遵从居里-外斯定律，铁电相的压电效应和自发形变、相变时熵的突变等规律.

除了 KDP 型晶体属于这种相转变类型外，还有一些包含氢键的水溶性的软铁电晶体(诸如：TGS，硫酸盐、氟铍酸盐、亚硒酸盐等)也属于这种相变类型，这些晶体的铁电性的起因是由于某些离子的位移而产生偶极矩. 在这些晶体中，SO_4^{-2}，PO^{-3}，SeO^{-2}，

AsO_4^{3-} 等络合离子发生形变，居于正中的 S，P，Se，As 等原子从分子的中心位移到偏离中心位置，从而产生偶极矩，氢键只起协调作用，而使偶极子自发地有序排列，显示出自发极化．

（2）位移型相变铁电晶体　非水溶性的硬铁电晶体（钙钛矿型等）属于位移型相变铁电体，其中最典型的是钙钛矿型结构的钛酸钡晶体，从晶体结构来看，钛酸钡中的氧形成八面体而钛位于氧八面体的中央，钡则处在 8 个氧八面体的间隙里（如图 5.26 所示），只不过是将钙钛矿（$CaTiO_3$）晶体结构的钙离子替换成钡离

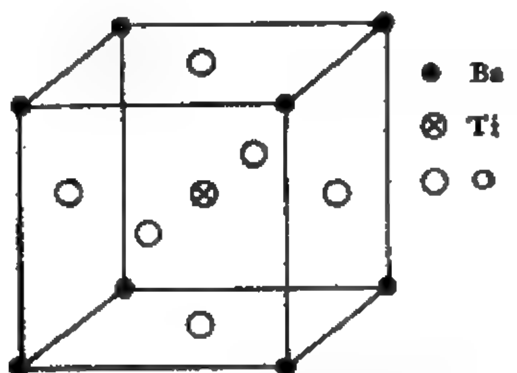


图 10.17　$BaTiO_3$ 晶体晶胞结构模型．

子．钛酸钡晶体晶胞结构模型如图 10.17 所示．钛酸钡的居里点 T_c 为 120℃，在居里点 T_c 以上时，晶体的对称性属于立方晶系，空间群为 $Pm3m$，晶胞的结构如图 10.17 所示，Ba^{++} 离子位于立方体顶角上，Ti^{4+} 离子在立方体体心，O^{2-} 离子在立方体面心，三种离子的数目满足 ABX_3 分子式，这时由于结构中存在着对称中心，因此晶体没有自发极化 P_s，也没有压电效应．在顺电相，晶体的介电常数可很好地用居里-外斯定律来描述，即

$$\varepsilon = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{T - 393}.$$

当晶体的温度在居里温度 T_c（120℃）以下时，晶体结构的变化及自发极化的方向，见表 10.10．当温度降低到 120℃ 以下时，钛酸钡的自发极化与晶格中 Ti^{4+} 位移有关．当温度高于居里温

表 10.10 晶体结构和自发极化方向

温度范围	晶体结构的对称性(空间群)	自发极化方向
120℃以上	$Pm3m$	无
120—5℃	$P4mm$	[001] 即晶体的C轴方向
5—-90℃	$Bmm2$	[011] 即立方畸变的面对角线方向
-90℃以下	$P3m$	[111] 即立方畸变的体对角线方向

度 120℃ 时，处于氧八面体空隙的 Ti^{4+} 的热运动能量比较大，向周围 6 个氧离子靠近的几率是相等的，平均说来，Ti^{4+} 仍位于氧八面体中央，它不会稳定地偏向某一氧原子，因此不呈现偶极矩，也就无自发极化产生。然而，当温度低于居里温度 120℃ 时，Ti^{4+} 的热运动能量较小，由热起伏所形成的某些热运动能量特别低的 Ti^{4+}，就不足以克服 Ti^{4+} 位移后钛氧相互作用所形成的内电场，因此就向着某个氧离子，如向 c 轴方向的氧离子靠近，从而产生了自发位移，由于 Ti^{4+} 的平均热运动能量较低，周围晶胞所有的 Ti^{4+} 可能同时沿着同一方向发生位移，从而形成一个自发极化的小区域，即电畴。与此同时，晶胞的形状发生了畸变，晶胞沿 Ti^{4+} 位移的方向伸长，晶胞的其他两个方向则缩短，从而使晶体的对称性降低。晶体结构分析结果表明，在居里温度 T_c 以下时，$BaTiO_3$ 晶体结构从立方晶系转变为正方晶系，Ti^{4+}，O^{2-} 离子都有位移，若取立方晶系对称时的平衡位置作为参数，沿 c 轴位移的大小以 δ_z 表示，用 δ_{zTi}，δ_{zO_I}，$\delta_{zO_{II}}$ 分别表示 Ti^{4+} 在 (001) 面上以及 O^{2-} 在(001)和(010)面上的位移，在正方晶系的铁电相时，以 Ba^{++} 为坐标原点，晶胞中离子的坐标分别为

Ba: 0 0 0,

Ti: $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+\delta_{zTi}$,

O_I: $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \delta_{zO_I}$,

O_{II}: $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}+\delta_{zO_{II}}$ 和 $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+\delta_{zO_{II}}$

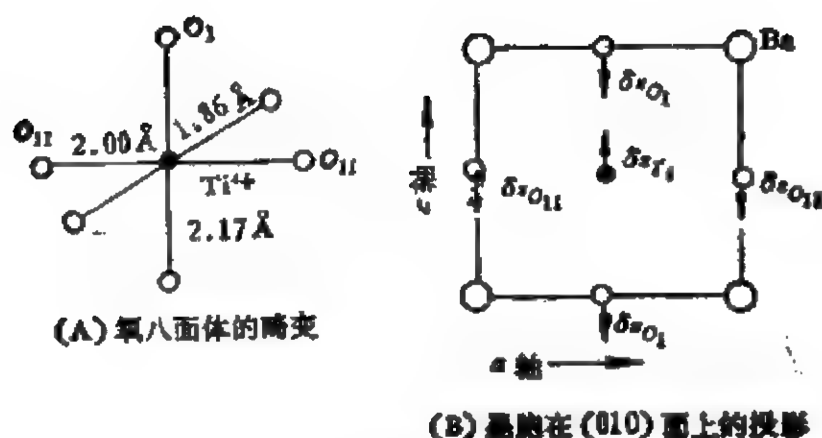


图 10.18 钛酸钡晶体在正方相的结构.

如图 10.18 所示，这些坐标是以原晶胞的边长为单位的(a = 3.99 Å，c = 4.03 Å)。从图 10.18 中可看出，Ti^{4+} 沿 c 轴的正方向移动，而 O_I 沿 c 轴负方向移动，因而 Ti^{4+} 和上方的 O_I 间的间距缩短，而和下方的 O_I 间的间距伸长[见图 10.18 (B)]。如以 O_{II} 的位置为坐标原点$\left(\frac{c}{2}处\right)$，在室温下，正方相 $BaTiO_3$ 中原子的位移及键间距的实验数据列于表 10.11 中。

表 10.11 室温时 $BaTiO_3$ 中各离子的 δ_z 值和键间距

轴长(Å)	离子位移(Å)	键间距(Å)
a = 3.992	$\delta_{zTi^{4+}}$ = +0.12	Ti 与 O_I 的距离：上方 1.86，下方 2.17
c = 4.036	δ_{zO_I} = −0.03	Ti 与 O_{II} 的距离：2.00
	δ_{zBa} = +0.06	Ba—O_I 的距离：2.82，Ba—O_{II} 的距离上方 2.80，下方 2.88

从这些衍射数据中可看出，由于 Ti^{4+} 的位移，Ti—O_I 的键长显著地改变了，而 Ba—O 键没有多大的改变，所以从 Ti^{4+} 位移角度为出发点，可以估计 Ti^{4+} 对晶体自发极化的贡献。

$BaTiO_3$ 晶体没有固有偶极矩，故自发极化应包括两部分，一部分是直接由于离子的位移而引起的，另一部分是由于电子云的形变而来。

10.9.4 铁电晶体的分类

已经发现的铁电晶体有上千种，而且它们的分布范围很广泛，要想得到将所有的铁电晶体进行恰当的分类方法是困难的，现将常用的几种分类方法叙述如下：

(1) 按铁电相转变的微观机制分类　铁电晶体可分为两类，一类为无序-有序型转变．这种转变是同晶体中氢离子的有序化相联系的，主要是包括含有氢键的晶体，例如，KDP 型，TGS 晶体系列晶体属于这类铁电体．如果改变氢键，利用氘置换氢，可使 T_c 提高，例如 KDP 的居里温度 $T_c = 123\text{K}$，而 KDP (KD_2PO_4) 的 $T_c = 213\text{ K}$，同时晶体的其它性质也有所改变．中子衍射表明：在居里温度以上，沿氢键的质子分布被对称地拉长，在居里温度以下，质子的分布较为密集，相对于邻近离子是非对称的，因此氢键的一端比起另一端更为优先地为质子所占有．另一类为位移型铁电晶体，包括同钙钛矿型与钛铁矿型结构紧密相关的那些离子晶体，如 $BaTiO_3$ 等晶体具有氧八面体结构的双氧化合物，晶体结构中的 Ti^{4+}，O^{2-} 和 Ba^{++} 在居里温度以下，在四方相中，均作相对的位移．

(2) 按晶体在顺电相时有无对称中心来分类　一类为在顺电相时没有对称中心，具有压电效应，如 KDP 型晶体属于这种类型．另一类是在顺电相时具有对称中心，没有压电效应，如 TGS 及同型结构的晶体均属于这种类型．

(3) 按晶体化学分类　根据晶体材料的成分与结构的某些特征，可把铁电晶体分为两类，一类是含有氢键的晶体，如 KDP，TGS，酒石酸钾钠 (KNT) 等晶体．另一类为双氧化合物晶体，如 $BaTiO_3$，$KNbO_3$ 等晶体．从水溶液培育而含有氢键的晶体称为软铁电晶体，而从高温熔体或熔盐中生长出来的晶体称为硬铁电晶体，在这类晶体的结构中，其中有不少的具有氧八面体的结构基元，并在氧离子间隙中填有阳离子．

此外，还有按铁电晶体的极化轴的多少来进行分类的，一类为

只有一个晶轴方向极化的铁电体，另一类是可沿几个晶轴方向极化的铁电体，前者如 KDP 型结构的铁电体，后者如 $BaTiO_3$ 等晶体。

10.9.5 反铁电晶体

有些晶体也具有相当于居里点的转变温度，在此温度以上，转变为对称性较高的顺电相，在此温度以下，没有电滞回线，但处在转变温度时则出现介电常数反常，在反铁电性相变中，相邻的行或列的离子位移的方向相反，因此总的极化强度为零，这样的晶体称为反铁电晶体。反铁电晶体见表 10.12。

表 10.12 反铁电晶体

晶　体	转变至反铁电相的转变温度(K)
WO_3	1010
$NaNbO_3$	911
$PbZrO_3$	506
ADP	148
$ND_4D_2PO_4$	242
$NH_4H_2AsO_4$	216
$ND_4D_2AsO_4$	304
$(NH_4)_2H_3IO_6$	254

§10.10 晶体的磁性

物质的磁性主要来源于原子的磁性，而原子的磁性又来源于电子的磁矩，根据量子力学理论可以阐明原子结构和磁性的如下关系：

(A) 原子的磁性来源于电子所固有的自旋与轨道运动.

(B) 原子内具有未被填满的电子是物质具有磁性的必要条件.

(C) 电子的“交换作用”是原子具有磁性的重要条件.

如组成宏观物体的原子具有一定的磁性，则这种宏观物体一

般地都具有一定程度的磁性．物体的磁性可用磁化率 χ 和磁感应强度 B 来表征。

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{10.107}$$

式中 M 为单位体积的磁矩，称为磁化强度，H 为外加磁场强度．磁化率 χ 的单位为高斯/奥斯特(高/奥)，它表示在单位磁场下物质所具有的磁化强度，即物质在磁场作用下磁化强弱的程度．

当物质在磁场中被磁化时，其磁感应强度 B 可表示为：

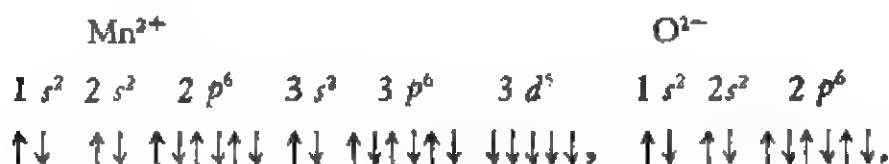
$$B = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H, \tag{10.108}$$

式中 $\mu = 1 + 4\pi\chi$，称为物质的磁导率．在真空中 $\chi = 0$，$\mu = 1$。

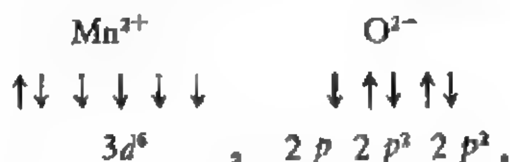
根据磁化率 χ 和磁导率 μ 的大小与方向以及其磁化强度 M 可将物体的磁性分为抗磁性 ($\chi < 0$，$\mu < 1$，$M < 0$)，顺磁性 ($\chi > 0, \mu > 1, M > 0$)，铁磁性 ($\chi \gg 0, \mu > 0, M > 0$)，反铁磁性 ($\chi \approx 0$，$\mu \approx 1$，$M = 0$) 和亚铁磁性 ($\chi \gg 0, \mu \gg 0, M \gg 0$) 等五大类．

10.10.1 晶体的磁性来源

晶体的磁性与其结构有着密切的关系．现以 MnO 晶体为例来说明这个问题．MnO 晶体属于立方晶系，晶格是由两套立方面心相互穿插的 Mn^{2+} 和 O^{2-} 所组成的．$Mn^{2+}O^{2-}$ 离子基态可表示为

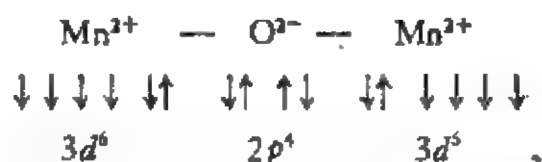


如果 O^{2-} 给出一个 $2p$ 电子进入 Mn^{2+} 的 $3d$ 轨道后，可表示为



根据洪德法则，当 O^{2-} 的一个 $2p$ 电子进入 Mn^{2+} 的 $3d$ 轨道后，

为了保证体系的能量最低，必作反向排列．在 MnO 晶体中，为了得到比 $Mn^{2+}O^{2-}$ 离子基态更低的能量状态，O^{2-} 的一个 p 电子跃迁到一个 Mn^{2+} 的 $3d$ 轨道，其磁矩取向与 d 电子磁矩取向相反，而 O^{2-} 的另一个 p 电子与另一个 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子直接交换作用，磁矩取向彼此相反．因此，在 MnO 晶体中的 $Mn^{2+}—O^{2-}—Mn^{2+}$ 的磁矩可表示为



这样两个 Mn^{2+} 的磁矩取向必然相反，以使其键能最低。最终，由于 Mn^{2+} 与 O^{2-} 离子间电子相互交换作用的结果，致使 MnO 晶体中 Mn^{2+} 的磁矩取向，如图 10.19 所示．从图中可看出，间距为

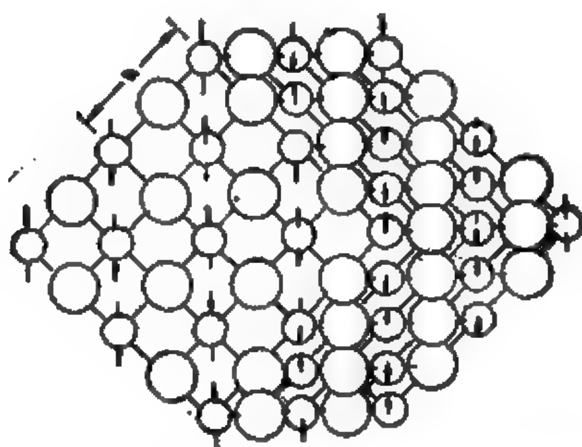


图 10.19　MnO 晶体中 Mn^{2+} 的磁矩取向

a 的 Mn^{2+} 磁矩作相互反向排列，但间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 的 Mn^{2+} 磁矩可能成为反向排列，也可能是平行排列。

10.10.2　磁致伸缩与磁弹性能

铁磁性和亚铁磁性晶体磁化时，磁化的变化伴随着晶体的长度变化，磁化强度由零变化到饱和时所引起的长度相对变化 λ —

$\frac{\delta_l}{l}$，称为磁致伸缩. δ_l 为伸缩值，l 为原晶体长度，相反，单向应变的效应能产生一个附加的磁性能各向异性.

磁致伸缩具有明显的方向性，不但在磁化方向上会伸长(或缩短)，在偏离磁化方向的其它方向上也会同时伸长(或缩短)，但偏离的方向越大，伸长比(或缩短比)也逐渐减少，到了接近于垂直方向时，磁性晶体反向缩短(或伸长)，所以磁致伸缩可分为正磁致伸缩和负磁致伸缩. 正磁致伸缩是，晶体在磁化方向上伸长，在垂直于磁化方向上缩短；负磁致伸缩［$-\lambda$］是晶体在磁化方向缩短，而在垂直于磁化方向伸长.

在立方晶体中，给出其晶轴方向的值是很方便的，从退磁状态开始，当磁化强度沿方向余弦为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 的方向由零变到饱和时，随之造成的在方向余弦为 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 的方向上的长度变化，可由下式给出：

$$\frac{\delta_l}{l} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1). \qquad (10.109)$$

对于紊乱取向的多晶试样，其饱和磁致伸缩系数为

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}. \qquad (10.110)$$

磁致伸缩和磁性晶体的自发极化与外磁场的作用是有联系的. 自发磁化时，磁畴内部的原子磁矩沿某一方向排列，它对晶体结构将发生一定的影响，有些晶体的点阵(晶格)结构在磁矩方向伸长，有些会缩短. 磁性晶体是大量磁畴的集合体，在自发磁化时，各磁畴的方向很不一致，所以在整体上不显示任何尺寸的变化，如图 10.20 (A) 所示. 但当处在饱和磁场 H_s 下磁化时，磁畴的磁矩都取同一方向，磁畴的伸长(或缩短)方向也按磁化方向作定向排列，这在整体上便显示出伸长(或缩短)，如图 10.20 (B) 所示.

磁致伸缩是一种可逆的弹性形变，当磁性晶体磁化时，它将发生伸缩，如果受到外界条件的限制，而使它不能伸缩，则就会在晶

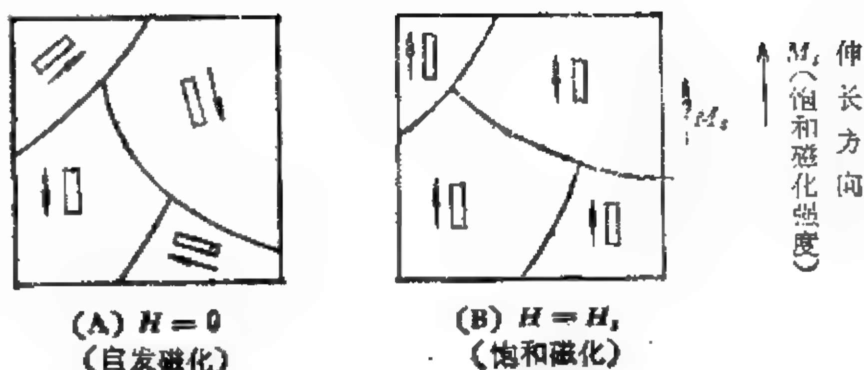


图 10.20 磁致伸缩原理图.

体内部产生内应力．当晶体内部有了内应力，也就具有了弹性位能，它就会影响磁化，而这种弹性位能就称为磁弹性能或应力能，用 E_σ 表示． 于是，有

$$E_\sigma = -\sigma\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\phi, \qquad (10.111)$$

式中 σ 为内应力，$\frac{\Delta l}{l}$ 为相对伸长量，λ_s 为磁致伸缩系数，ϕ 为磁化方向与内应力 σ 方向之间的夹角．

$$\cos\phi = \alpha_1\gamma_1 + \alpha_2\gamma_2 + \alpha_3\gamma_3,$$

γ_1、γ_2、γ_3 为内应力 σ 与晶轴夹角的方向余弦，负号表示内应力 σ 的方向与磁致伸缩系数 λ_s 的方向相反． $\frac{3}{2}\lambda_s\sigma$ 称为内应力各向异性常数。

磁致伸缩晶体材料是一种利用铁磁物质的磁致伸缩特性．将电能转换成机械能、或将机械能转变为电能的磁性晶体材料．

目前，磁致伸缩铁氧体材料主要应用于超声器件、水声器件等方面．

10.10.3 磁光效应

磁光效应是指偏振光被磁性晶体(介质)反射或透射后，其偏振状态发生改变，偏振面发生旋转．由于反射而引起的偏振面旋

转的效应就称为克尔效应。由于透射而引起偏振面旋转的效应就称为法拉第效应。上述两种效应都可按照磁化方向对于入射光平面和相对于晶体(介质)界面的取向再分成三类，如图 10.21 所示。

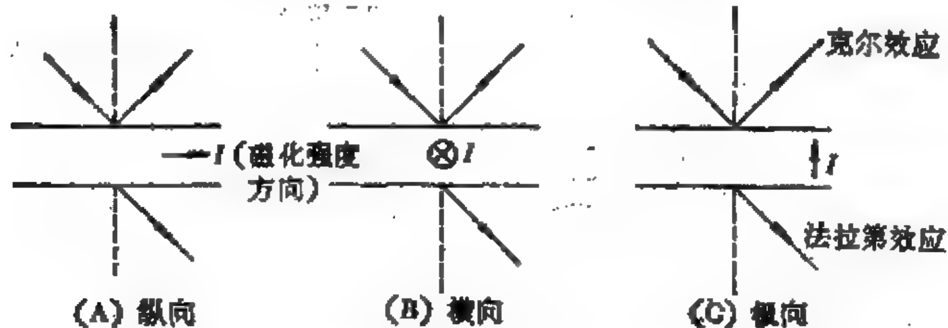


图 10.21 入射光方向与克尔效应及法拉第效应中的磁化方向。

对于纵向及极向取向，如果入射光在入射面上或垂直于入射面上是平面偏振的，那么反射光和透射光一般是椭圆偏振光，并且这一椭圆主轴的旋转和它的椭圆度都和晶体材料的磁化强度成正比。在横向取向的情况下，反射光和透射光的强度是简单地调整一个正比于磁化强度的量。

对于一定的磁性材料，其克尔转角和法拉第转角及椭圆度取决于如下因素：

(1) 磁化强度的取向；

(2) 薄膜厚度；

(3) 入射光束的偏振状态；

(4) 入射角；

(5) 波长；

(6) 薄膜周围的介质等。

磁光材料可用作具有很高存储密度(10^8 位/平方英寸)的电子计算机存储器的材料。可用作磁光存储器的材料有石榴石，氧化铕 (EuO) 及铕的硫属化合物 (EuX, X = O, S, Se, Te)，硫属铬酸盐 (MCr_2X_4，M 为铁族或其他二价金属元素，X 为硫属元素)，铬的卤化合物 (CrX_3, X = Cl, Br, I) 以及 $FeBO_3$ 和 Mn-Bi 的金属薄膜等。

10.10.4 磁记录晶体材料

自 1932 年 S. Ruben 首先建议使用氧化铁粉（Fe_3O_4，γ-Fe_2O_3）作为磁记录介质以来到本世纪四十年代为止，氧化铁粉在磁记录领域中就占据了统治地位。早期的磁粉是近于球形，直径约为 1 μ 的粒状 γ-Fe_2O_3。1947 年 M. Camras 合成了针状的 γ-Fe_2O_3 磁粉，用它来制作磁带，针状 γ-Fe_2O_3 磁粉的矫顽力要比粒状的高得多，直到目前，实际上使用最多的磁记录介质仍然是 γ-Fe_2O_3。

（1）*Fe_3O_4 和 γ-Fe_2O_3 的磁结构*　Fe_3O_4 具有反尖晶石型结构，空间群为 $Fd3m$，晶胞常数 $a = 8.396$ Å，氧离子形成立方紧密堆积，一半 Fe^{3+} 占据四面体空隙（A 格位），Fe^{2+} 和另一半 Fe^{3+} 占据八面体空隙（B 格位）。每个晶胞有 32 个 O^{2-}，16 个 Fe^{3+} 和 8 个 Fe^{2+}，结构式可写为



$$Fe_8^{3+}[Fe_8^{2+}Fe_8^{3+}]O_{32},$$

[ ]中表示 B 格位离子。在 Fe_3O_4 晶体中，A 格位阳离子与 B 格位阳离子的离子磁矩为 4 μ_B，每个分子的磁矩为 $M = M_B - M_A = (5\,\mu_B + 4\,\mu_B) - 5\mu_B = 4\mu_B$ 室温下的比饱和磁化强度 $\sigma_s = 82$ e.m.u./g，居里点 $T_c = 575$℃，易磁化方向为[111]，磁晶各向异性常数 $K_1 = -1.1 \times 10^5$ erg/cm^3。γ-Fe_2O_3 是 α-Fe_2O_3 的亚稳定相，400℃ 左右开始不可逆地转变为 α-Fe_2O_3。α-Fe_2O_3 不是磁性材料，它是制备 Fe_3O_4 及 γ-Fe_2O_3 的原料。

γ-Fe_2O_3 的晶体结构是包含阳离子空位的尖晶石型结构，空位是有序形式分布，晶胞常数为 $a = 8.33$ Å，结构式可写成



$$Fe_8^{3+}[(Fe_{4/3}^{3+}\square_{8/3})Fe_{12}^{3+}]O_{32},$$

其中□为阳离子空位，[ ]表示 B 格位离子，( )表示 B 格位中 1:3 有序分布的一种组元。有人认为，由于阳离子空位的有序排列，γ-Fe_2O_3 不再属于立方晶系，而是属于正方晶系，其晶胞常数比 $c/a = 3$。

γ-Fe_2O_3 是亚铁磁性物质，分子磁矩 $M = 3/4(M_{Fe^{3+}} +$

$0.67M_{Fe^{3+}}) - M_{Fe^{3+}} = 2.5\mu_B$，室温下的比饱和磁化强度 $\sigma_s = 73$ e. m. u./g，居里点 $T_c = 675$℃，磁晶各向异性常数 $K_1 = -2.5 \times 10^5 erg/cm^3$，易磁化方向[110]。

(2) **制备 $\gamma-Fe_2O_3$ 的工艺流程** 制备 $\gamma-Fe_2O_3$ 磁粉的途径很多，图 10.22 示出的是制备 $\gamma-Fe_2O_3$ 的工艺流程图。目前，国内

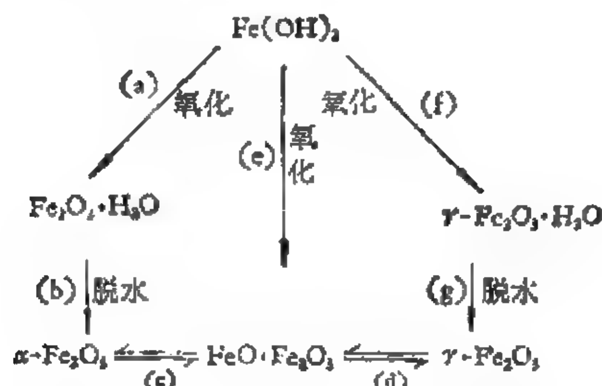


图 10.22 从 $Fe(OH)_2$ 到 $\gamma-Fe_2O_3$ 的流程图.

外最常用的是 (a) → (b) → (c) → (d) 流程，最终的产品是针状的 $\gamma-Fe_2O_3$ 单畴颗粒，一般长轴为 0.3～1.0 μm，短轴为 0.1～0.3 μm。

(3) **针状 $\gamma-Fe_2O_3$ 的磁特性** 用作磁记录介质的磁性材料，要求具有高的剩磁、矫顽力和最大的磁能积，为了要有满意的短波记录及使记录上的无规噪声最低，故要求磁畴要小，而且能被制成高强度、柔顺和特别光滑的薄层，用于磁记录的 $\gamma-Fe_2O_3$ 都是针形的单畴颗粒，$\gamma-Fe_2O_3$ 的磁性强烈地依赖于颗粒的形状和大小，针状颗粒具有很大的形状各向异性，因而矫顽力大大高于粒状颗粒. 针状 $\gamma-Fe_2O_3$ 颗粒的矫顽力主要是由形状各向异性提供的。

(4) **磁记录材料新近的发展** 现使用得最普遍的磁记录介质仍然是 $\gamma-Fe_2O_3$，但它在磁性能、分散性、反向性等方面比以前的都好得多了，近十年来，磁性材料的发展主要有如下几个方面：

(i) $\gamma-Fe_2O_3$ 磁粉的致密化，进一步提高轴比及形状尺寸的均一性，不定比 $\gamma-Fe_2O_3$ 的研究，Fe_3O_4 及 $\gamma-Fe_2O_3$ 的外延掺杂

Co，新的高矫顽力磁粉 CrO_2 的研究等．

(ii) 在致力于提高磁性材料的矫顽力的同时，还进一步提高材料的化学稳定性和温度稳定性．

(iii) 提高磁记录密度．为了得到足够的输出信号，要求磁粉具有高的剩磁和尽可能高的矫顽力．提高矫顽力的一种办法是将 Co^{2+} 离子引入 γ-Fe_2O_3 磁晶结构中，组成掺 Co 的 γ-Fe_2O_3 材料，Co^{2+} 占据 γ-Fe_2O_3 结构中的 B 格位的缺位，生成部分钴铁氧体，形成 γ-Fe_2O_3 和 $CoFe_2O_4$ 固溶体．例如，掺 10% Co，其矫顽力可以从 450 奥斯特提高到 1000 奥斯特． 但由于这种材料的磁晶各向异性对温度的依赖性大，故其矫顽力对温度依赖性亦大，这是 Co-γ-Fe_2O_3 磁粉的严重缺点．

若把具有磁矩的稀土离子 (Ce^{3+}，Pr^{3+}，Nd^{3+}，Pm^{3+}，Sm^{3+}，Tb^{3+}，Dy^{3+}，Ho^{3+}，Tm^{3+}，Yb^{3+}) 引入 γ-Fe_2O_3 结构中，可使材料的磁晶各向异性能急剧增加，并且其磁晶各向异性基本上不随温度变化，因而能获得矫顽力高，矫顽力不随温度变化的磁记录材料．

(iv) 新型磁记录材料． 由于 CrO_2、金属及合金磁粉等的矫顽力和剩磁都较高，故均为有可能发展成为高密度磁记录材料．

§ 10.11 晶体的声学性质

声学是研究物质中声波(又称机械波)的产生、接受和传播的科学．人们讲话时，声带的振动引起周围空气质点的振动，一部分质点的振动又推动另一部分质点振动，故形成声波．

若声波的质点振动方向与声波传播方向是一致的，则称为声体纵波，简称声纵波．如果用外力使固体介质的某一部分质点作强迫振动，就可以在固体中形成声波的传播．如果质点振动方向与声波的传播方向平行，这种声波称为固体中的声纵波．若质点振动方向与声波传播方向垂直，这种声波称为声横波．声纵波能

使固体介质的体积发生膨胀和压缩，不发生质点之间的相互切错；但声横波与声纵波不同，它只发生质点之间的相互切错，而不发生体积形变。

声纵波和声横波的波阵面为一平面时，都称它们为声平面波。如果声平面波的质点振动频率是一样的，则称为单色声平面波。

在固体介质中，除了可以传播声纵波和声横波外，还能在固体表面内传播一种声表面波。声学所研究的声波，形式多种，通称波型，固体中的波型大致可分为如下的两大类：

(1) 声体波，其中包括声纵波、声横波和复合的楔波、板波、扭转波和弯曲波等。

(2) 声表面波，其中包括瑞利波、电声波、乐甫波、蓝姆波和斯东莱波等。

晶体中传播的声波，在无线电电子学中有着重要的作用，特别是近些年来，由于人们对晶体的声表面波的深入研究与其声表面波器件的广泛应用，推动了声表面波技术的发展，为无线电电子学开辟了更广阔的应用前景。

下面仅就压电晶体的声表面波及其在声学中的应用，简要地加以阐明。

10.11.1 压电晶体的声表面波

在各向同性介质中，对于声体波而言，任何方向均可传播两类波型的波，即声纵波和声横波。在各向同性介质体的半无限大自由表面层内，可以传播瑞利波，瑞利波可看作是纯纵波和纯横波线性组合的椭圆偏振的声表面波，如图 10.23 所示。

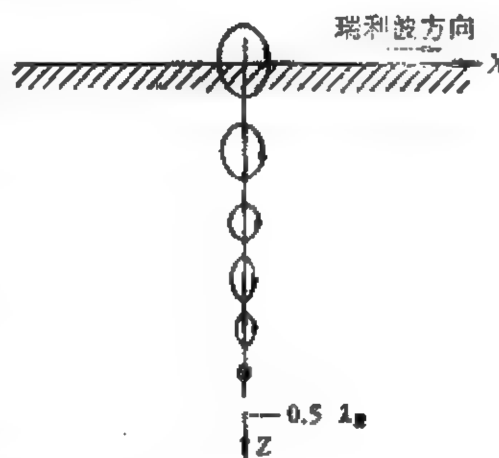


图 10.23 瑞利波的质点运动轨迹。

椭圆的长轴垂直于表面，表面层的质点是逆时针方向运动，在

离开表面层约 0.20 个波长后，是顺时针方向运动．瑞利波的能量集中在表面层内，它沿着深度方向迅速衰减，在距离 1—2 个波长以后，基本消失．

在各向异性的晶体中，声体波和声表面波都会发生波束偏转．晶体的切割方向不同，因此波束的偏转方向也就不同．

声表面波器件中所使用的压电晶体都是各向异性体．压电晶体不但能很好地产生和接收声波，而且也是传播声波的低损耗材料．压电晶体的声表面波的特点有如下几个方面：

（1）压电晶体中的声表面波，其传播速度比在相同弹性的非压电晶体中的要快．

（2）压电效应能引起声表面波振幅随表面层深度作振荡衰减．

（3）由于压电效应，电场的变化能引起声表面波速度的变化，当压电效应越强时，这种变化也就越大．因此，可用声表面波速度的相对变化来表示压电晶体表面层内的机电耦合的强弱程度．声表面波有效机电耦合系数 κ_s 与声表面波的相对速度之间的关系，可近似地表示为

$$\kappa_s \approx 2\left(\frac{\Delta v}{v_s}\right), \tag{10.112}$$

式中，Δv 为声表波的速度变化量；v_s 为自由表面的声表面波速度，且 $\Delta v = v_s - v_0$；v_0 为在压电电场短路时所测得的声表面波速度．

在设计声表面波器件时，有效机电耦合系数 κ_s 值是一个很重要的参数，它与器件的特性有密切的关系．

（4）声表面波传播速度与晶体的压电性、介电性及其弹性有关．

（5）晶体的本征损耗可引起声表面波的损耗．

10.11.2 声表面波器件所采用的压电晶体材料

声表面波器件所采用的压电材料，大致可分为三种类型，即压

电晶体、压电陶瓷和压电薄膜。这三种类型的材料，各有各的优缺点。用压电晶体作为声表面波器件材料，具有温度特性好、声波传播损耗小的优点；用压电陶瓷作为声表面波器件材料，具有高转换效率的有效机电耦合系数 k_s，价格低廉等优点；压电薄膜材料，适合于声表面波的传播特点，90% 以上的能量集中在距离表面 1—2 波长的表面层内，故能节省原材料，均匀性好和工艺简便等优点，它是一种较为理想的材料。当前，作为声表面波器件所用的压电晶体有：水晶、铌酸锂、钽酸锂、锗酸铋、硅酸铋、锗酸锂、和硫化镉晶体等。用水晶制作声表面波器件，其温度稳定性较好，可靠性较高；对于铌酸锂晶体来说，由于它具有较高的有效机电耦合系数、高的居里点和低损耗等一系列优点，因此，近年来，把它作为声表面波器件材料的用量越来越多；锗酸铋与硅酸铋是声表面波速度慢的基片材料，可使器件更小型化等优点；硫化镉晶体是压电半导体的基片材料。

现在所使用的压电薄膜材料有：氧化锌、硫化镉、硫化锌和铌酸锂晶体等。压电薄膜所使用的衬底有：玻璃、蓝宝石、石英和熔融石英等。生成压电薄膜的方法有：真空蒸发法、化学沉积法、射频溅射法和直流溅射法等，其发展方向是多功能复合材料薄膜。

参 考 文 献

[1] 许煜寰等编，铁电与压电材料 科学出版社 (1978).
[2] 方俊鑫、陆栋主编，固体物理学(上册)，上海科技出版社 (1980).
[3] 肖鸣山、宋道仁编，声表面波器件基础，山东科学技术出版社 (1979).
[4] 蒋民华编，晶体物理，山东科技出版社 (1980).
[5] 三井利夫、达崎达、中村英二著，倪冠军、王永令、林盛卫、殷庆瑞译，铁电物理学导论，科学出版社 (1983).
[6] 日本电子材料工业会编，许昌昆、孟秀林、林江、许文义译，声表面波器件及其应用，科学出版社 (1984).
[7] 哈宽富编著，金属力学性质的微观理论，科学出版社 (1983).
[8] C. 基泰尔著、杨顺华译，固体物理导论，科学出版社 (1979).
[9] H. G. F 温克勒著，邵克忠译，晶体构造和晶体性质，科学出版社 (1960).
[10] 周志刚等编著，铁氧体磁性材料，科学出版社 (1981).
[11] 孟中岩、姚熹等编，电介质理论基础，国防出版社 (1979).
[12] R. S 特贝尔、D. J. 克雷克著，北京冶金研究所译，磁性材料，科学出版社

(1979).
[13] Warren P. Mason, Crystal Physics of Interaction Processes, Academic Press, New York and London (1966).
[14] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford Univ. Press, Clarendon London and New York (1957).
[15] W. G. Cady, Piezoelectricity, Dover, New York (1964).
[16] W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1950).
[17] H. D. Mcgaw, Ferroelectricity in Crystals, Methuen and Co. Ltd., London (1957).
[18] W. Känzig, Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Academic Press, New York and London (1957).
[19] W. A. Wooster, The Text Book On Crystal Physics, Cambridge Univ. Press (1949).
[20] H. J. Juretschke, Crystal Physics, New York, Wiley (1974).
[21] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford London, New York, Paris (1962).
[22] H. J. Juretsche, Crystal Physics (1974).
[23] S. Bhagavantam, Crystal Symmetry and Physical Properties (1966).

第十一章　晶体的光学性质

本章主要阐述晶体的线性光学性质和非线性光学性质。在线性光学性质中还将包括由外场引起的电光、弹光和声光性质。

§11.1　晶体光学基础

光是由无数具有极小能量的微粒即“光子”所组成的能流，同时光以电磁波的形式向前传播，因此，光具有“微粒”和“波动”的双重特性。根据经典电磁理论，光波的波动性可用普遍的麦克斯韦方程组和物质方程组来描述的。当光在非磁性透明光学介质中传播时，麦克斯韦方程组可简化为：

$$
\begin{aligned}
&\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c}\frac{d\mathbf{D}}{dt},\\
&\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{d\mathbf{H}}{dt},\\
&\nabla \cdot \mathbf{D} = 0,\\
&\nabla \cdot \mathbf{H} = 0,
\end{aligned}
\tag{11.1}
$$

式中 $\mathbf{H}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ 分别表示光波的磁振动矢量、电振动矢量和电位移振动矢量；c 为真空中的光速。物质方程为

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} \quad (\text{各向同性介质}),\\
&\mathbf{D}_i = \varepsilon_{ij}\mathbf{E}_j \quad (\text{各向异性介质}),
\end{aligned}
\tag{11.2}
$$

式中 ε 和 ε_{ij} 为光频介电常数。对于非磁性光学介质来说，其折射率 n 与光频介电常数 ε 的关系为

$$
\begin{aligned}
&n^2 = \varepsilon \quad (\text{各向同性介质}),\\
&n_{ij}^2 = \varepsilon_{ij} \quad (\text{各向异性介质}).
\end{aligned}
\tag{11.3}
$$

描述光的能流特性的是坡印廷（Poynting）矢量 $\mathbf{S}$：

$$\mathbf{S}=\frac{c}{4\pi}(\mathbf{E}\times\mathbf{H})=S\mathbf{t} \tag{11.4}$$

式中 S 为能流密度矢量 $\mathbf{S}$ 的绝对值，$\mathbf{t}$ 为能流密度的单位矢量。

方程(11.1)至(11.4)就是描述光在非磁性透明介质中传播行为的基本方程。利用这些方程就可以解释光在通过晶体时所产生的许多现象，例如，反射，折射，双折射，衍射，偏振和干涉等等。

11.1.1 光在晶体中的传播特性

根据式(11.1)和式(11.2)，当光在非磁性透明介质中传播时，光的波动方程为

$$\begin{aligned}\nabla^2\mathbf{H}-\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{d^2\mathbf{H}}{dt^2}=0,\\ \nabla^2\mathbf{E}-\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{d^2\mathbf{E}}{dt^2}=0.\end{aligned} \tag{11.5}$$

对于单色平面波，该方程的特解为

$$\mathbf{E},\mathbf{D},\mathbf{H}=(\mathbf{E}_0,\mathbf{D}_0,\mathbf{H}_0)\exp\left[i\omega\left(t-\frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})\right)\right], \tag{11.6}$$

式中 $\mathbf{E}_0$，$\mathbf{D}_0$，$\mathbf{H}_0$ 分别为光的各振动矢量的振幅；ω 为光波的角频率，$\omega=2\pi\nu$（ν 为光波的振动频率）；$\mathbf{K}$ 为单位波矢量，它代表单色平面波的波法线方向；$\mathbf{r}$ 为光波振动的空间坐标。对于单色平面波，还有下列常用的关系式：相速度 $v=\nu\lambda$（λ 为光波波长）或 $v^2=\frac{c}{\varepsilon}$；折射率 $n=\frac{c}{v}=\sqrt{\varepsilon}$；波矢量 $\mathbf{k}=k\mathbf{K}=\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{K}=\frac{n\omega}{c}\mathbf{K}$，波矢量 $\mathbf{k}$ 的绝对值常称为波数，$|\mathbf{k}|=k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{n\omega}{c}$；当 $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}=\xi_0$ 为一常数时，光波的等位相面为平面，ξ_0 称为波前常数。

如果将式(11.6)分别代入式(11.1)中的两个旋度方程，则

$$\begin{aligned}\sqrt{\varepsilon}\,\mathbf{H}\times\mathbf{K}=\mathbf{D},\\ \sqrt{\varepsilon}\,\mathbf{E}\times\mathbf{K}=-\mathbf{H},\end{aligned}$$

代入两个散度方程，则

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{D} = 0,$$

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{H} = 0.$$

由此可见，**D**, **H**, **K** 组成一组正交的三矢量组. 再由式(11.5)可知，**E**, **H**, **t** 组成另一组正交的三矢量组. 由于 D, E, K, t 同时垂直于 H，因此它们必然位于一个平面内. 对于各向异性介质而言，**D** 和 **E** 的方向一般不一致，从而导致 **K** 与 **t** 的方向也不一致，它们之间的夹角 α 称为离散角. 上述各矢量之间的相互关系如图 11.1 所示. 因此，在晶体光学中，常常将沿 **K** 方向传播的光称为光波，而沿 **t** 方向传播的光称为光线或射线. 光沿 **K**

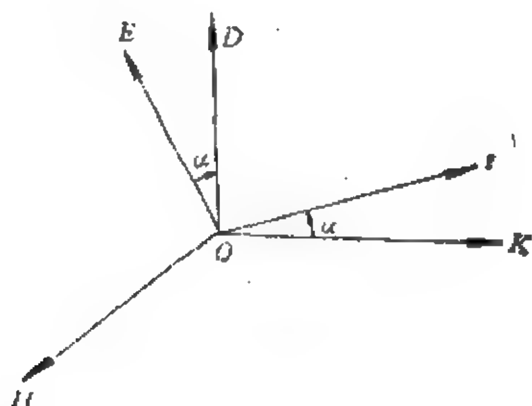


图 11.1 光波各矢量之间的关系.

方向传播的速度称为相速度 v_K，而沿 **t** 方向的速度称为光线速度 v_t. 它们之间的关系可表示为

$$v_K = v_t \cos\alpha. \tag{11.7}$$

电位移 **D** 的振动方向常称为光的振动方向，D 与 K 所组成的平面称为振动面；而磁 H 振动方向常称为光的偏振方向，H 与 K 所组成的平面称为偏振面. 如果光波的振动方向始终保持在一个平面内，这种光则称为平面偏振光，又称为线偏振光（因为迎着光看上去，光波始终在一条直线上振动）. 如果将光振动轨迹的末端投影在垂直于传播方向的平面内，形成圆的光称为圆偏振光，形成椭圆的光称为椭圆偏振光. 那么，其它形式的光就称为自然光或无规偏

光.

11.1.2 晶体中的双折射现象

一束自然光射入晶体之后分为两束光的现象，称为双折射现象. 例如,垂直于方解石晶体(属 $3m$ 点群) 的自然面人射一束自然光,就可看到在晶体中有两束光同时存在,其中的一束遵守一般的折射定律,称为常光 (o 光),另一束不遵守一般的折射定律,称为异常光 (e 光). 它们虽然具有共同的波法线方向,但折射率不同,相速度也不同,而且能量传播方向和偏振方向也不相同. 如果用 n_o 和 n_e 分别表示 o 光和 e 光的折射率,则这两种光的相速度分别为: $v_o = \frac{c}{n_o}$ 和 $v_e = \frac{c}{n_e}$. o 光和 e 光都是线偏振光,而且振动方向相互垂直, e 光的振动方向(即 D 的方向)总是在 3 次对称轴(即光轴)与波法线方向组成的平面内，而 o 光的振动方向总是垂直于该平面. 所有上述现象的根本原因是由于晶体的光频介电常数是各向异性的,因此晶体的折射率也是各向异性的,并且受晶体对称性的制约. 下面我们来研究晶体的对称性对折射率的影响以及晶体折射率的几何表达方式.

11.1.3 光率体和折射率面

(1) *光率体及其性质* 当光在晶体中传播时，它的振动矢量 **E** 和 **D** 之间的关系是由物质方程

$$D_i = \varepsilon_{ij}E_j$$

来描述,该方程也可改写成

$$E_i = \beta_{ij}D_j, \tag{11.8}$$

式中 β_{ij} 称为介质隔离率张量. 由于 ε_{ij} 和 β_{ij} 皆为二阶对称张量,因此可用一般的二阶示性曲面方程

$$S_{ij}X_iX_j = 1$$

来描述它们的几何性质.根据二阶对称张量可以主轴化的性质,在主轴坐标系中,它们的二阶示性面方程分别为

$$\varepsilon_1 X_1^2 + \varepsilon_2 X_2^2 + \varepsilon_3 X_3^2 = 1, \tag{11.9}$$

$$\beta_1 X_1^2 + \beta_2 X_2^2 + \beta_3 X_3^2 = 1. \tag{11.10}$$

由于折射率 $n^2 = \varepsilon = \frac{1}{\beta}$，式(11.9)和(11.10)可改写为

$$n_1^2 X_1^2 + n_2^2 X_2^2 + n_3^2 X_3^2 = 1, \tag{11.11}$$

$$\frac{X_1^2}{n_1^2} + \frac{X_2^2}{n_2^2} + \frac{X_3^2}{n_3^2} = 1, \tag{11.12}$$

式中 n_1, n_2, n_3 为晶体的三个主折射率. 前一个方程(11.11)所描述的示性面称为菲涅耳 (Fresnel) 椭球，后一个方程 (11.12) 所描述的示性面称为光率体或折射率椭球. 光率体是描述晶体光学各向异性的最重要的、也是最常用的示性面. 光率体具有下列重要的性质:

(i) 根据二阶示性面的性质，光率体的任意矢径方向都表示矢量 **D** 的振动方向，矢径长度则表示在该方向振动的光波折射率；

(ii) 光率体可以形象地给出同一波法线方向 **K** 所相应的两个光波的振动方向和折射率，即通过光率体的中心作波法线 **K** 的垂直截面，截得光率体为一椭圆，椭圆的长、短半轴方向即为两个光波的振动方向，长、短半轴的长度即为相应光波的折射率.

(iii) 由于 **D**, **E**, **K**, **t** 位于同一个平面内，已知其中的一个矢量，就可根据二阶示性面的性质求出其它三个矢量的方向. 例如已知 **D** 的方向，过 **D** 与光率体的交点作一切面，则切面的法线方向即为电振动 **E** 的方向，又由于 **K**⊥**D**, **t**⊥**E**, 因此 **K** 和 **t** 的方向也就确定.

综上所述，光率体是将折射率与振动方向相互联系起来的光学示性体，利用它可以直观地表示出光波各矢量之间的相互关系，解释晶体的双折射现象等等.

(2) 晶体对称性对光率体的影响　各晶类的介质隔离率张量 β_{ij} 的独立分量与介电常数 ε_{ij} 的分量完全一致(见第十章)，由于 β_{ij} 也是二阶对称张量，因此它可以主轴化，主轴化后张量形式变

为

$$\text{高级晶族:}\ \begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{bmatrix},$$

即具有三个相等的独立分量；

$$\text{中级晶族:}\ \begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{bmatrix},$$

即在三个不为零的分量中有二个是相等的；

$$\text{低级晶族:}\ \begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{bmatrix},$$

即具有三个不相等的主分量.

根据 $\beta_{ij} = \frac{1}{n_{ij}^2}$，对于高级晶族，$n_1 = n_2 = n_3 \equiv n_o$（常光折射率），方程(11.12)就改写为

$$\frac{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}{n_o^2} = 1, \tag{11.13}$$

显然，光率体是以 n_o 为半径的球体，这就意味着，高级晶族（即立方晶系）的晶体是光学各向同性体，**D** 与 **E** 的方向一致，**K** 与 **t** 的方向也一致，于是也就不会产生双折射现象.

对于中级晶族，$\beta_1 = \beta_2 \neq \beta_3$，因此，$n_1 = n_2 \equiv n_o$，$n_3 = n_e$，方程(11.12)就可改写为

$$\frac{X_1^2 + X_2^2}{n_o^2} + \frac{X_3^2}{n_e^2} = 1, \tag{11.14}$$

这是一个旋转椭球方程，并意味着，中级晶族晶体的光率体是一个以 X_3 轴为旋转轴的旋转椭球体。如果光的波法线方向 $\mathbf{K} /\!/ \mathbf{X}_3$，则垂直于 **K** 的光率体中心截面为一个圆，其半径为 n_o，那么当一束光沿 X_3 轴方向传播时就不会发生双折射，在晶体光学中，这一方向称为光轴。根据晶体物理轴的定向规则，X_3 轴平行于该晶

族中各晶类的唯一高次轴方向，因此凡属于该晶族的晶体的光轴永远平行于唯一的高次轴，又因为高次轴只有一个，所以这类晶体在晶体光学中称为单轴晶．单轴晶的两个主折射率的大小因晶体而异，如果 $n_e > n_o$，称为正单轴晶(或正-轴晶)，光率体是沿 X_3 轴稍微拉长的旋转椭球体(见图 11.2(A))；如果 $n_e < n_o$，称为负单轴晶(或负-轴晶)，光率体是沿 X_3 轴稍微压偏的旋转椭球体(见图 11.2(B))。

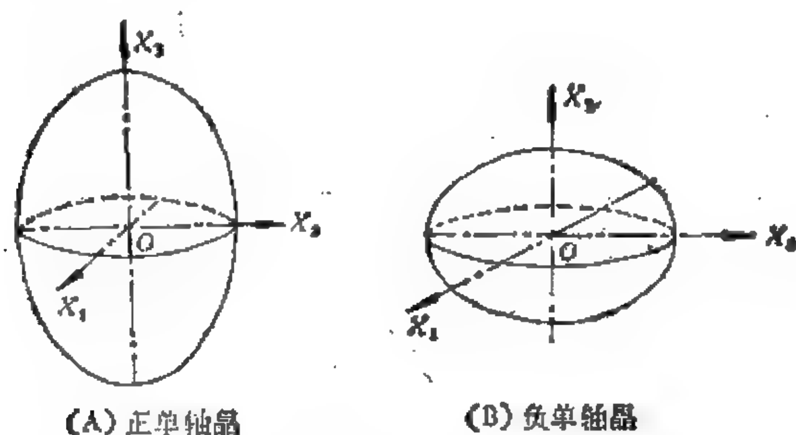


图 11.2　正、负单轴晶的光率体.

除光轴方向之外，沿其它任何方向通光，都将发生双折射．现以正单轴晶为例来分析光在晶体中的传播情况．

(i) **K** 垂直于光轴．当光波法线垂直于光轴的任意方向上传播时，光率体的中心截面是一个椭圆，其长半轴为 n_e，短半轴为 n_o。根据光率体的性质，沿此方向传播的光分为两束，一束的折射率为 n_e，相速度 $v_e = \frac{c}{n_e}$，振动方向平行于光轴；另一束光的折射率为 n_o，相速度 $v_o = \frac{c}{n_o}$，其振动方向垂直于光轴．根据示性面的性质，可以求得这两束光的能流密度传播方向 **t** 是一致的，并平行于 **K**，因此，这两束光是以不同相速度在同一光路上传播的线偏振光．

(ii) **K** 与光轴成任意角度 θ．在这种情况下，垂直于 **K** 的光率体中心截面仍为一个椭圆(见图 11.3)，其短半轴仍为 n_o，长

半轴 n'_e 介于 n_o 与 n_e 之间，用几何方法即可解得

$$n'_e = \frac{n_o}{\left[1 + \left(\frac{n_o^2}{n_e^2} - 1\right)\sin^2\theta\right]^{1/2}}, \tag{11.15}$$

这意味着沿此方向传播的光将发生双折射，其中一束光的折射率为 n_o，振动方向垂直于光轴，相速度 $v_o = \frac{c}{n_o}$；另一束光的折射率为 n'_e，相速度 $v'_e = \frac{c}{n'_e}$，振动方向位于 **K** 与光轴组成的平面内。根据二阶示性面的性质可以求得这两束光的能流密度传播方向，对于折射率为 n_o 的光，能流方向 t_o 仍平行于波法线方向 **K**；而对折射率为 n'_e 的光，能流方向 $\mathbf{t}'_e$ 将偏离 **K**，离散角（即 $\mathbf{t}'_e$ 与 **K** 之间的夹角）α 可由下式计算出来：

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{2}n^2\left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}\right)\sin 2\theta, \tag{11.16}$$

式中，

$$n^2 = \left(\frac{\sin^2\theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2\theta}{n_o^2}\right)^{-1} = \left(\frac{n_o^2\sin^2\theta + n_e^2\cos^2\theta}{n_e^2 n_o^2}\right)^{-1}.$$

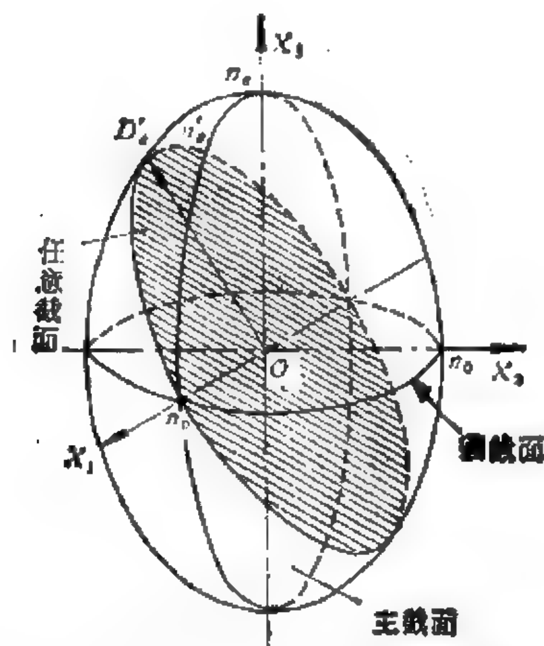


图 11.3　正单轴晶光率体的三种中心截面。

由于 $\mathbf{t}_o$ 与 $\mathbf{t}'_e$ 不同向，因此在晶体中将出现在不同光路上传播的两束光．这就是我们前面述及的在方解石晶体中所发生的双折射现象．从上述分析中我们还可以知道，无论波法线方向 $\mathbf{K}$ 取任何方向，总产生一束折射率为 n_o 的光，而且能流方向始终与 $\mathbf{K}$ 方向是一致的，这一束光就是常光（即 o 光），而另一束光的折射率 n'_e 随波法线方向 $\mathbf{K}$ 的改变而变化，$n_o \leqslant n'_e \leqslant n_e$（对于正单轴晶），$n_o \geqslant n'_e \geqslant n_e$（对于负单轴晶），而且它的能流方向一般不与 $\mathbf{K}$ 一致，只有 $\mathbf{K}$ 平行于光轴或垂直于光轴这两种特殊情况下才可能一致，这就是异常光(即 e 光)．

对于低级晶族，$\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$，因此，三个主折射率 $n_1 \neq n_2 \neq n_3$．根据式(11.12)，光率体是一个三轴椭球体，其三个半轴长分别为 n_1, n_2, n_3，而它们的大小则因晶体的种类而异，为研究的方便，在晶体光学中常常规定 $n_3 > n_2 > n_1$，因此，晶体物理轴的轴序(即 x 的下标）要根据折射率的大小顺序而定，当然，由于晶体对称性的影响，主轴在晶体中的位置是不变的．

由几何学可以证明，方程(11.12)所描述的光学示性体有两个半径为 n_2 的圆中心截面，如果光垂直于该圆截面方向传播，则不发生双折射，这两个方向就是这类晶体的光轴，因此，凡属于低级晶族的晶体都具有两个光轴，在晶体光学中称它们为双轴晶(或二轴晶)．如果双轴晶的折射率差 $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$，即 n_2 与 n_1 比较接近，则称这类晶体为正光性双轴晶，光轴与 X_3 轴之间的夹角称为正光性双轴晶的光轴角，用 $\Omega_正$表示．用几何的方法不难求得

$$\operatorname{tg}\Omega_正 = \frac{n_3}{n_1}\sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_3^2 - n_2^2}}, \tag{11.17}$$

如果双轴晶的折射率差 $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$，即 n_2 与 n_3 接近，则称这类晶体为负光性双轴晶，光轴与 X_1 轴之间的夹角称为负光性双轴晶的光轴角，用 $\Omega_负$ 表示，同样用几何方法可求得

$$\operatorname{tg}\Omega_负 = \frac{n_1}{n_3}\sqrt{\frac{n_3^2 - n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}}, \tag{11.18}$$

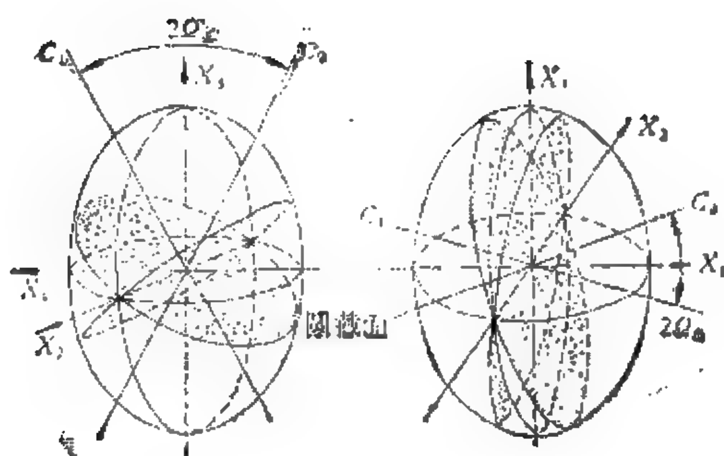


图 11.4　正、负双轴晶的光轴角.

正光性和负光性的双轴晶的光轴角如图 11.4 所示. 图中 c_1, c_2 为光轴. 两个光轴所组成的平面称为光轴面, 显然光轴面包含折射率最大的和最小的两个主轴,或者说光轴面永远垂直于 n_2 所相应的主轴.

现在,我们来研究光在双轴晶的不同方向上传播的情况.

(i) 波法线 **K** 平行于光轴. 当波法线 **K** 平行于光轴时,双轴晶光率体的中心截面是以 n_2 为半径的圆, 光的振动方向不受限制,入射的光为自然光,在晶体中仍为自然光, 入射的光为偏振光,在晶体中仍为偏振光. 根据光率体的性质可以导出,晶体中光的能流方向 **t** 与波法线方向 **K** 一致. 因此,在此方向上永远不发生双折射现象.

(ii) 波法线方向 **K** 平行于主轴. 当波法线方向 **K** 平行于任意一个主轴时,例如平行于 X_2 轴,则光率体的中心截面是以 n_3 和 n_1 为长、短半轴的椭圆,在这种情况下, 在晶体中传播的光将发生双折射,其中一束光的振动方向平行于 X_1 轴,折射率为 n_1, 相速度为 $v_1=\frac{c}{n_1}$. 根据二阶示性面的性质,可以推导出这束光的能流方向 $\mathbf{t}_1$ 将与波法线方向 **K** 一致;另一束光平行于 X_3 轴振动,折射率为 n_3, 相速度 $v_3=\frac{c}{n_3}$, 其能流方向 $\mathbf{t}_3$ 也与 **K** 方向一致.

因此，当波法线方向平行于主轴方向传播时，在晶体中将出现相速度不同而能量传播方向一致(与 **K** 也一致)的两束偏振光。

(iii) 波法线方向 **K** 仅垂直于一个主轴。 当波法线方向 **K** 仅垂直于主轴之一，例如 X_1 轴，而与另两个主轴斜交时，光率体的中心截面为椭圆，椭圆的一个半轴为 n_1，而另一个半轴 n' 介于 n_2 和 n_3 之间。因此，光在晶体中也将产生双折射，其中一束光的折射率为 n_1，相速度 $v_1 = \frac{c}{n_1}$，振动方向平行于 X_1 轴；而另一束光的折射率为 n'，即

$$n' = \frac{n_2 n_3}{(n_3\cos^2\theta + n_2\sin^2\theta)^{1/2}}, \tag{11.19}$$

式中 θ 为 **K** 与 $\mathbf{X}_3$ 轴之间的夹角，相速度 $v' = \frac{c}{n'}$，振动方向位于 X_2X_3 所组成的平面内，并与 X_3 轴的角度 $\theta' = 90° - \theta$。根据示性面的性质可以导出，该束光的能流方向 **t**′ 位于 X_2X_3 平面内，但偏离 **K** 一个角度，即离散角 α'

$$\operatorname{tg}\alpha' = \left(1 - \frac{n_2}{n_3}\right)\frac{\operatorname{tg}\theta}{1 + \left(\frac{n_2^2}{n_3^2}\right)\operatorname{tg}^2\theta}. \tag{11.20}$$

由此可见，发生双折射的两束光将不在同一光路上传播。

同理可以分析 **K** 垂直于另外两个主轴的情况。

(iv) 波法线 **K** 为任意方向。 在这种情况下，光率体的中心截面仍为一个椭圆，其短半轴长 n' 介于 n_1 和 n_2 之间，而长半轴长 n'' 介于 n_2 和 n_3 之间。在光沿 **K** 方向进入晶体之后，必然分为振动方向相互垂直的两束光，其中一束的折射率为 n'，另一束为 n''，而且这两束光的能量传播方向不相同，也不与 **K** 方向一致。

(3) *折射率面及其性质* 折射率面是另一种表征晶体光学各向异性的几何示性面，它是将折射率值以一定长度的线段直接表示在波法线 **K** 的方向上，由于双折射，在同一个 **K** 方向上，一

般相应有两个不同的折射率值，如果把表征折射率大小的线段的末端部分别连起来，那么在三维空间就形成双层壳面，这个双层壳面就是折射率面. 在主轴坐标系中，折射率面的方程为

$$
\begin{aligned}
&(n_1^2X_1^2 + n_2^2X_2^2 + n_3^2X_3^2)(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) \\
&\quad - [n_1^2(n_2^2 + n_3^2)X_1^2 + n_2^2(n_1^2 + n_3^2)X_2^2 \\
&\quad + n_3^2(n_1^2 + n_2^2)X_3^2] + n_1^2n_2^2n_3^2 = 0. \qquad (11.21)
\end{aligned}
$$

现在来分析各种类型的折射率面. 与光率体的类型相同，折射率面也分为如下三类:

1. 高级晶族的折射率面——球面. 对于高级晶族的晶体,

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_o,$$

代入方程(11.21)化简后，则得

$$X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 = n_o^2. \qquad (11.22)$$

该方程描述一个球面，因此高级晶族的晶体的折射率面是一个以 n_o 为半径的球面. 由此也可以说明高级晶族的晶体在光学上是各向同性的.

2. 中级晶族晶体的折射率面——旋转椭球面和球面组成的双层壳面. 对于这类晶体，$n_1 = n_2 = n_o$, $n_3 = n_e$, 代入方程(11.21)中，并化简后则得到

$$
\begin{aligned}
&X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 = n_o^2, \\
&\frac{X_1^2 + X_2^2}{n_e^2} + \frac{X_3^2}{n_o^2} = 1. \qquad (11.23)
\end{aligned}
$$

第一个方程为球面，第二个方程是以 X_3 轴为旋转轴的旋转椭球面，组成双层壳面，并在 X_3 轴处相切. 显然，X_3 轴为不发生双折射的方向(只有一个折射率 n_o)，亦即光轴方向. 正光性($n_e > n_o$)和负光性 ($n_e < n_o$) 的折射率面如图 11.5 所示. 从由图中可看出，除光轴方向之外，其它任何方向都相应有两个折射率，也就是说，都要发生双折射.

3. 低级晶族晶体的折射率面——有四个颊窝的复杂双层壳面. 由于低级晶族晶体的主折射率 $n_1 \neq n_2 \neq n_3$, 因此，折射率面是一个比较复杂的四阶曲面. 该曲面是具有四个"颊窝"的双层

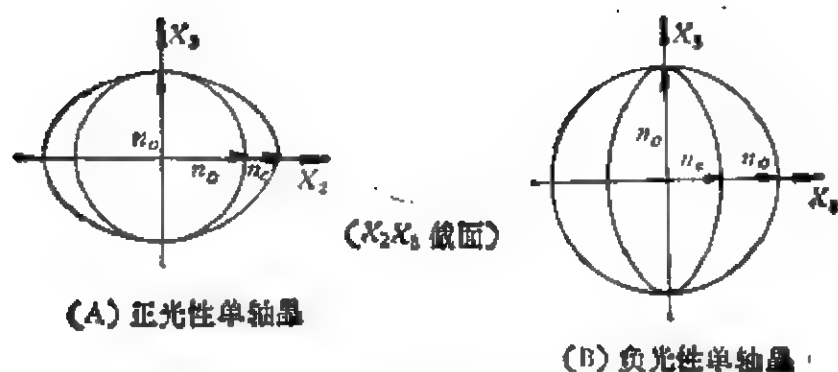


图 11.5　正、负单轴晶的折射率面.

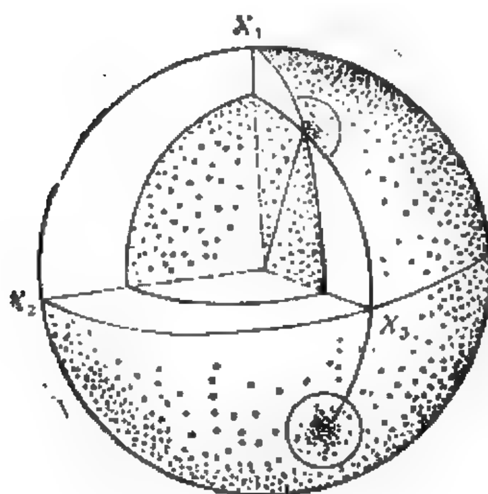


图 11.6　双轴晶的折射率面.

壳面,立体图解如图 11.6 所示. 该四阶曲面的三个主截面(即包含有二个主轴的截面)的方程为

$$
\begin{aligned}
&(X_2^2 + X_3^2 - n_1^2)\left(\frac{X_2^2}{n_3^2} + \frac{X_3^2}{n_2^2} - 1\right) = 0, \\
&(X_1^2 + X_3^2 - n_2^2)\left(\frac{X_1^2}{n_3^2} + \frac{X_3^2}{n_1^2} - 1\right) = 0, \qquad (11.24) \\
&(X_1^2 + X_2^2 - n_3^2)\left(\frac{X_1^2}{n_2^2} + \frac{X_2^2}{n_1^2} - 1\right) = 0.
\end{aligned}
$$

方程组 (10.24) 中每一个方程都包含着两个曲线方程, 前一个为圆, 后一个为椭圆. 三个主截面的图形如图 11.7 所示. 图中 c_1, c_2 为双轴晶的两个光轴方向.

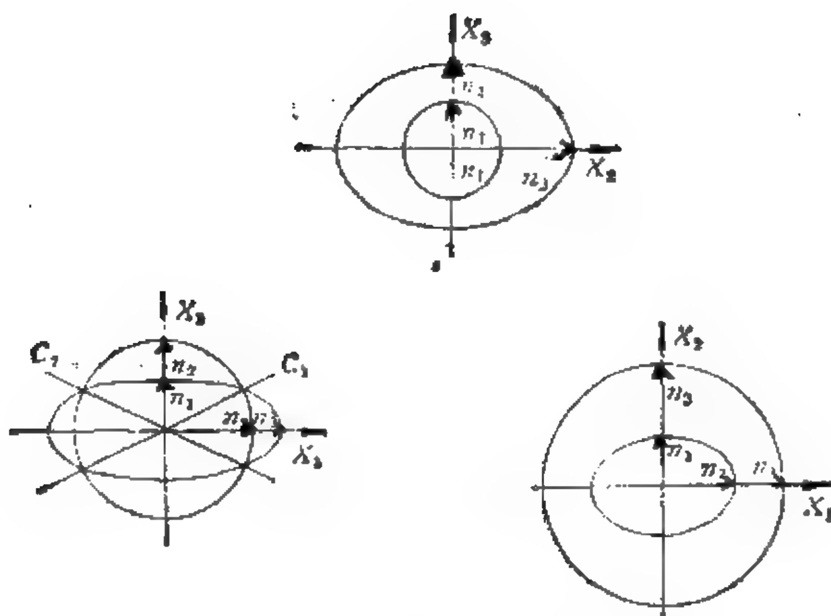


图 11.7 双轴晶折射率面的三个主截面.

折射率面在晶体中的取向与光率体的相同，即它们的主轴必然一致。折射率面在非线性光学中研究相位匹配方向时特别方便，但它不能表示出光波的振动方向以及矢量 **D, E, K, t** 的相互关系，因此，在研究晶体的光学各向异性时经常利用光率体而不用折射率面.

表征晶体光学各向异性的示性面还有许多种，例如菲涅耳椭球，光波法线面，光线速度面等等，在这里就不再一一介绍了.

11.1.4 晶体折射率的色散

晶体的折射率是光波波长(或频率)的函数，这一现象称为折射率色散，同时晶体各方向上的折射率随光波波长的变化可能是非等比例的，因此可用以描述晶体光学各向异性的示性面(或示性体)的大小和形状，甚至在晶体中的方位都可能发生变化. 对于高级晶族，由于对称性的影响，色散不会使光率体的形状发生改变，但因色散可形成大小不等的同心球体。对于中级晶族，由于晶体对称性的影响，色散不能改变光轴的位置，而 n_o 和 n_e 的改变将形成以光轴为旋转轴的大小不等的旋转椭球体(光率体)。对于折

射率面而言，将形成许多大小不等的共轴双层壳面。在这种情况下，一种波长的 o 光折射率面可能与另一种波长的 e 光折射率面相交。由中心到相交处的连线方向就是我们将要在 § 11.4 中讲到的相位匹配方向.当然,不同波长的 o 光与 o 光、e 光与 e 光的折射率面是不会相交的。对于低级晶族，光率体和折射率面的色散比较复杂,而且低级晶族所包含的三个晶系所属晶体,它们的色散情况也还有所不同，例如斜方晶系的晶体,由于晶体对称性的影响，三个主轴方向将不因色散而变，光轴面一般也不会改变，然而光轴角往往要发生改变,这一现象称为光轴角色散．对于单斜晶系，除了与 2 次对称轴（或二次对称反轴）一致的主轴不因色散而改变外,另外两个主轴将发生改变,这一现象称为主轴色散，同时光轴角和光轴面都可能产生色散．对于三斜晶体,不具有对称轴,因此折射率,光轴角,光轴面以及三个主轴都可能同时发生色散.

晶体的折射率除随波长变化外，还随晶体的温度而变化，因此,在测量晶体折射率时应将温度恒定．正因为存在这一现象,在非线性光学中,常常利用这一现象来改变晶体的折射率,从而实现最优位相匹配(见 § 11.4).

晶体折射率的色散是有一定的规律的,但不同的晶体,其规律性略有差异,一般都是利用实验来确定它们的规律性。例如 KDP 型晶体,折射率色散一般采用公式

$$n_i^2 = A_i + \frac{B_{i1}}{\lambda^2 - B_{i2}} - \frac{C'_{i1}\lambda^2}{C_{i2} - \lambda^2}. \qquad (11.25)$$

来计算.

对于 $LiNbO_3$ 型晶体,色散公式为

$$n_i^2 = A_i + \frac{B_{i1}}{\lambda^2 - B_{i2}} - C''_{i1}\lambda^2. \qquad (11.26)$$

在这两个色散公式中，λ 为光波波长；i 代表 o 光或 e 光；A_i, B_{i1}, B_{i2}, C'_{i1}, C_{i2}, C''_{i1} 等都是通过实验曲线来确定的待定常数.

§ 11.2 晶体的电光效应

外电场使晶体折射率改变的现象称为电光效应。这一效应常常表示为

$$\Delta\beta = \Delta\frac{1}{n^2} = \gamma E + gE^2 + \cdots\cdots, \tag{11.27}$$

式中 $\Delta\beta$ 为介质隔离率的增量；γ 为一次项的比例系数，称为线性电光系数或泡克耳（Pockels）系数；g 为二次项的比例系数，称为二次电光系数或克尔（Kerr）系数。折射率与电场一次方成比例变化的现象称为线性电光效应或泡克耳效应，与电场二次方成比例变化的现象称为二次电光效应或克尔效应。具有电光效应的晶体称为电光晶体。电光晶体在激光技术中有着广泛的应用，其中包括电光调制，电光调 Q，锁模以及电光偏转等等。

11.2.1 线性电光效应

具有线性电光效应的晶体，一般其二次及高次电光效应都比较弱，故可以忽略不计。因此，线性电光效应可以表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \beta_{ij} - \beta_{ij}^0 = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \gamma_{ijk}E_k, \tag{11.28}$$

式中 β_{ij}^0 为加电场前的介质隔离率张量，β_{ij} 为加电场后的介质隔离率张量，$\Delta\beta_{ij}$ 为电场引起的变化量。 由于它们都是对称的二阶张量，E_k 为矢量，那么根据张量的定义，γ_{ijk} 形成三阶张量，称为线性电光系数张量。共有 27 个独立分量，由于 β_{ij} 是对称的二阶张量，因此 γ_{ijk} 的前两个下标也是对称的，即 $\gamma_{ijk} = \gamma_{jik}$，故独立分量数目减至 18 个。

类似于压电系数张量，电光系数张量也可以写成矩阵形式。于是，式(11.28)可写成

$$\Delta\beta_m = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_m = \gamma_{mk}E_k \qquad (m = 1, 2, 3, 4, 5, 6;$$

$k=1,2,3)$

或

$$\begin{bmatrix}\Delta\beta_1\\\Delta\beta_2\\\Delta\beta_3\\\Delta\beta_4\\\Delta\beta_5\\\Delta\beta_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\gamma_{11}&\gamma_{12}&\gamma_{13}\\\gamma_{21}&\gamma_{22}&\gamma_{23}\\\gamma_{31}&\gamma_{32}&\gamma_{33}\\\gamma_{41}&\gamma_{42}&\gamma_{43}\\\gamma_{51}&\gamma_{52}&\gamma_{53}\\\gamma_{61}&\gamma_{62}&\gamma_{63}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{bmatrix},\tag{11.29}$$

式中 γ_{mk} 称为电光系数矩阵。

由于晶体对称性的影响，γ_{mk} 的独立分量数目还要进一步减少。我们已经证明，凡是有对称中心的晶体以及 432 晶类都没有由三阶张量所描述的物理性质，因此仅有 20 种晶类具有线性电光效应。各晶类 γ_{mk} 的矩阵形式与反压电矩阵完全相同（见本书附录 III.）。

11.2.2 二次电光效应

二次电光效应所引起的折射率变化可表示为

$$\Delta\beta_{ij}=\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}=g_{ijkl}P_kP_l,\tag{11.30}$$

式中 g_{ijkl} 称为二次电光系数张量，它是一个四阶张量。根据四阶张量的性质，所有的晶体以及各向同性体都具有二次电光效应，甚至某些液体（例如硝基苯）也可能具有较强的二次电光效应。很明显，g_{ijkl} 为对称的四阶张量，因此原有的 81 个独立分量减至 36 个。类似于弹性柔顺张量 s_{ijkl}，也可以将 g_{ijkl} 写成矩阵形式，式 (11.30) 就改写为 $\Delta\beta_m=g_{mn}P_n$ 或

$$\begin{bmatrix}\Delta\beta_1\\\Delta\beta_2\\\Delta\beta_3\\\Delta\beta_4\\\Delta\beta_5\\\Delta\beta_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}g_{11}&g_{12}&g_{13}&g_{14}&g_{15}&g_{16}\\g_{21}&g_{22}&g_{23}&g_{24}&g_{25}&g_{26}\\g_{31}&g_{32}&g_{33}&g_{34}&g_{35}&g_{36}\\g_{41}&g_{42}&g_{43}&g_{44}&g_{45}&g_{46}\\g_{51}&g_{52}&g_{53}&g_{54}&g_{55}&g_{56}\\g_{61}&g_{62}&g_{63}&g_{64}&g_{65}&g_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}P_1^2\\P_2^2\\P_3^2\\P_4^2\\P_5^2\\P_6^2\end{bmatrix},\tag{11.31}$$

式中 $P_4^2 = P_2P_3, P_5^2 = P_1P_3, P_6^2 = P_1P_2$. 由于晶体对称性的影响, g_{mn} 的独立分量数目还将进一步减少。各晶类的 g_{mn} 的矩阵形式完全类似于弹性柔顺系数矩阵 s_{mn}（详见本书附录 III）.

经验证明，具有实用价值的二次电光晶体多属钙钛矿型结构的立方晶体，其点群为 O_h-$m3m$。

11.2.3 电光效应所引起的光率体的畸变

对电光晶体施加外电场，由于电光效应晶体的折射率发生改变，从而使光率体发生畸变。如果求得三个主折射率，那么光率体的形状和方位也就确定了。因此，根据加外电场后的光率体就可分析在不同方向上通光时发生双折射的情况以及双折射光的偏振态，而且能量的传播方向等也就可以确定。现在，举几例来说明主折射率的求解过程。

例 1. T_d-$\bar{4}3m$ 点群所属晶体。该晶类属于高级晶族，在未加电场前，光率体为球体，其半径为 n_o。光率体方程为

$$\beta_1^0(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) = 1$$

或

$$\frac{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}{n_o^2} = 1。$$

该晶类的电光系数矩阵形式为

$$\gamma_{mk} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{41} \end{pmatrix}$$

根据式(11.29)可以得出

$$\Delta\beta_1 = \beta_1 - \beta_1^0 = 0, \quad \beta_1 = \beta_1^0,$$

$$\Delta\beta_2 = \beta_2 - \beta_1^0 = 0, \quad \beta_2 = \beta_1^0,$$

$$\Delta\beta_3 = \beta_3 - \beta_1^0 = 0, \quad \beta_3 = \beta_1^0,$$

$$\Delta\beta_4 = \beta_4 = \gamma_{41}E_1,$$

$$\Delta\beta_5 = \beta_5 = \gamma_{41}E_2,$$

$$\Delta\beta_6 = \beta_6 = \gamma_{41}E_3.$$

当加电场后，光率体方程为

$$\beta_{ij}X_iX_j = 1,$$

将此式展开，则得

$$\begin{aligned}\beta_1X_1^2 + \beta_2X_2^2 + \beta_3X_3^2 + 2\beta_4X_2X_3 + 2\beta_5X_1X_3 \\ + 2\beta_6X_1X_2 = 1,\end{aligned} \tag{11.32}$$

代入 β_m 的各值，则得

$$\begin{aligned}\beta_1^0(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) + 2\gamma_{41}(E_1X_2X_3 \\ + E_2X_1X_3 + E_3X_1X_2) = 1\end{aligned}$$

或写成

$$\begin{aligned}\frac{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}{n_o^2} + 2\gamma_{41}(E_1X_2X_3 + E_2X_1X_3 \\ + E_3X_1X_2) = 1.\end{aligned} \tag{11.32'}$$

由此可见，当加上电场后，T_d-$\bar{4}3m$ 晶类的球形光率体畸变为三轴椭球体，而且主轴位置发生改变，三个主轴长度将与电场的三个分量和 γ_{41} 有关。利用主轴化的方法可以求得三个主轴的大小和方位。现在分析几种特殊的电场。

如果外加电场 $E_1 = E_2 = 0$，$E_3 = E$，则方程(11.32′)可改写为

$$\frac{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}{n_o^2} + 2\gamma_{41}EX_1X_2 = 1,$$

对该方程进行主轴化，则可求得加上电场 E_3 后的三个主折射率为

$$\begin{aligned}n_1' &= n_o - \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{41}E, \\ n_2' &= n_o + \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{41}E, \\ n_3' &= n_o.\end{aligned} \tag{11.33}$$

由此可见，主轴 X_3 保持不变，而另外两个主轴将绕 X_3 轴转动了45°。

如果加电场 $E_1 = E_2 = E_3 = \frac{E}{\sqrt{3}}$，即沿[111]方向加电场，则方程(11.32′)变为

$$\frac{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}{n_o^2} + \frac{2}{\sqrt{3}}\gamma_{41}E(X_2X_3 + X_3X_1 + X_1X_2) = 1.$$

经主轴化后，三个主折射率为

$$\begin{aligned} n_1' &= n_o + \frac{1}{2\sqrt{3}}n_o^3\gamma_{41}E, \\ n_2' &= n_o + \frac{1}{2\sqrt{3}}n_o^3\gamma_{41}E, \\ n_3' &= n_o - \frac{1}{\sqrt{3}}n_o^3\gamma_{41}E. \end{aligned} \tag{11.34}$$

由此可见，当加上电场后，不仅三个主轴的方位发生改变，而且三个主折射率都与电场 E 和 γ_{41} 有关。

加其它类型的电场，情况更为复杂，在这里就不再分析了。

例2 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 点群的晶体。对于该晶类，电光系数的矩阵形式为

$$\gamma_{mk} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{63} \end{pmatrix},$$

代入方程(11.29)并考虑到 $n_1 = n_2 = n_o$，$n_3 = n_e$，则光率体方程变为

$$\frac{X_1^2 + X_2^2}{n_o^2} + \frac{X_3^2}{n_e^2} + 2\gamma_{41}E_1X_2X_3 + 2\gamma_{41}E_2X_1X_3$$

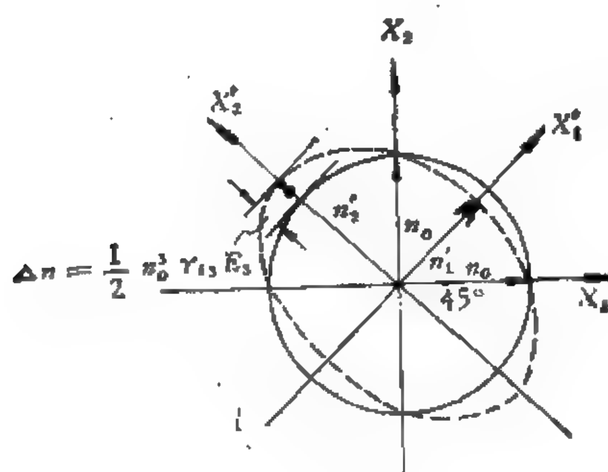
$$+2\gamma_{63}E_3X_1X_2=1. \tag{11.35}$$

由此可见，光率体的主轴和主值都发生改变．现在来分析几种特殊的电场方向对光率体的影响．

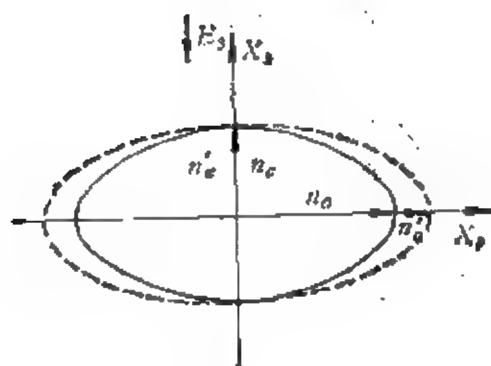
如果 $E_1=E_2=0$，$E_3=E$，即沿 X_3 方向加电场，则式(11.35)简化为

$$\frac{X_1^2+X_2^2}{n_o^2}+\frac{X_3^2}{n_e^2}+2\gamma_{63}E_3X_1X_2=1. \tag{11.36}$$

该方程的交叉项不包含 X_3 轴，因此该主轴将保持不变，仍为加电场后新光率体的主轴之一．另外两个主轴将绕 X_3 轴转 45°．经主轴化，三个主折射率分别为



(A) X_1 X_2 截面



(B) X_1 X_3 截面

图 11.8　KDP 型晶体的光率体主截面．

$$
\begin{aligned}
n_1' &= n_o - \frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{63} E_3, \\
n_2' &= n_o + \frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{63} E_3, \\
n_3' &= n_e.
\end{aligned}
\tag{11.37}
$$

由此可见，$\bar{4}2m$ 晶类的晶体(例如 KDP 型晶体)的光率体由旋转椭球体变为三轴椭球体，即由单轴晶变为双轴晶. 光率体的两个主截面如图 11.8 所示。

如果沿 X_2 轴方向加电场 E_2，而 $E_1 = E_3 = 0$，则光率体方程为

$$
\frac{X_1^2 + X_2^2}{n_o^2} + \frac{X_3^2}{n_e^2} + 2\gamma_{41} E_2 X_3 X_1 = 1, \tag{11.38}
$$

该式表明不含有 X_2 的交叉项，因此主轴绕 X_2 轴转动了很小一个角度，经主轴化求解得到加电场后新光率体的三个主折射率为

$$
\begin{aligned}
n_1' &= n_o + \frac{1}{2} \frac{n_o^3 n_e^2}{n_o^2 - n_e^2} (\gamma_{41} E_2)^2, \\
n_2' &= n_o, \\
n_3' &= n_e - \frac{1}{2} \frac{n_o^2 n_e^3}{n_o^2 - n_e^2} (\gamma_{41} E_2)^2.
\end{aligned}
\tag{11.39}
$$

如果加任意电场 $E = [E_1, E_2, E_3]$ 时，则情况就变得比较复杂，但都能够主轴化，从而可求得新光率体的三个主折射率和三个主轴方向，它们与 E 的三个分量值的大小有关，对此这里就不作进一步讨论了.

11.2.4 电光晶体的半波电压

从晶体光学中可知，当一束光射入晶体后将发生双折射，产生偏振方向相互垂直而相速度不同的两束光。在入射面处，这两束光的位相相同，但在出射面处，由于在晶体中的相速度不同，因而产生位相差. 假定一束光的折射率为 n'，另一束光的折射率为 n''，当两束光同时透过厚度为 l 的晶片时，则位相差为

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(n' - n'')l, \tag{11.40}$$

式中 λ 为光波波长。如果晶体为电光晶体，对晶体加电场后，n' 和 n'' 将与电场有关。当改变外电场的强度时，折射率差 $n' - n''$ 亦即改变，使位相差 $\Delta\phi = \pi$，此时对晶体所加的电压定义为半波电压，用 V_π 或 $V_{\lambda/2}$ 表示。现以 KDP 型晶体为例来推导出在某些特殊情况下的半波电压表达式。

如果沿 KDP 型晶体的光轴方向加电场 E_3，并沿 X_3 方向（即光轴方向）通光，则由于电光效应，使得沿 X_3 方向发生双折射的两束光的折射率变为 n_1' 和 n_2'（见式(11.37)），代入式(11.40)，则

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_1' - n_2')l = \frac{2\pi}{\lambda}n_o^3\gamma_{63}E_3l. \tag{11.41}$$

由于电场方向与通光方向相同，因此 E_3l 即为外加电压 V_3。当外加电压 V_3 使 $\Delta\phi = \pi$ 时，$V_3 = V_\pi$，根据式(11.41)，得到

$$V_\pi = \frac{\lambda}{2n_o^3\gamma_{63}}. \tag{11.42}$$

由此式可看出，晶体的电光系数 γ_{63} 越大，所需要的半波电压就越低。半波电压可以通过实验直接测量出来，折射率 n_o 也可以直接测量。因此，根据式(11.42)就可以确定电光系数 γ_{63}。

将式(11.42)代入式(11.41)，则 $\Delta\phi$ 可表示为

$$\Delta\phi = \pi\frac{E_3l}{V_\pi} = \pi\frac{V_3}{V_\pi}. \tag{11.43}$$

在上述情况下，由于电场方向与通光方向一致以及电光效应与电光系数 γ_{63} 有关等原因，KDP 型晶体这种方式的电光效应，称为 γ_{63} 的纵向电光效应。如果通光方向垂直于 E_3，并沿 X_1X_2 轴的 45° 方向（即 X_1' 轴方向）通光，则称为 γ_{63} 的横向电光效应。在这种情况下，双折射的两束光的相位差为

$$\begin{aligned}\Delta\phi_t &= \frac{2\pi}{\lambda}(n_2' - n_3')l \\ &= \frac{2\pi}{\lambda}\left(n_o - n_e + \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3\right)l\end{aligned}$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda}(n_o - n_e)l + \frac{\pi n_o^3}{\lambda}\gamma_{63}E_3 l, \tag{11.44}$$

式中的前一项为自然位相差，后一项才是由电光效应所引起的位相差，式中 l 为通光方向的晶体厚度。如果电场方向的厚度为 d，则式(11.44)可改写为

$$\Delta\phi_{横} = \frac{2\pi}{\lambda}(n_o - n_e)l + \frac{\pi n_o^3}{\lambda}\gamma_{63}\frac{E_3 d}{d}l$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda}(n_o - n_e)l + \frac{\pi n_o^3}{\lambda}\gamma_{63}V_3\frac{l}{d} \tag{11.45}$$

如果暂时不考虑在此方向上通光而由自然双折射所引起的位相差，则改变 V_3 使 $\Delta\phi_{横} = \pi$ 所需要的电压称为横向半波电压，那么

$$V_{\pi横} = \frac{\lambda}{n_o^3\gamma_{63}}\frac{d}{l}. \tag{11.46}$$

如果将式(11.42)定义为 $V_{\pi纵}$，那么式(11.46)可改写为

$$V_{\pi横} = 2V_{\pi纵}\frac{d}{l}. \tag{11.47}$$

由此可见，γ_{63} 的横向半波电压不仅与 γ_{63} 的值有关，而且与 d/l 的比值有关，d/l 称为纵横比，显然纵横比越小，所需要的半波电压也就越低。这样在实际应用中就可以利用减小纵横比而使半波电压大大降低，这是横向电光效应的最大优点。然而，在横向效应中还包含由于自然双折射所引起的位相差，而自然位相差往往是温度的函数，因而在实际工作中要想得到稳定的位相差，就需要设法消除自然位相差或使晶体的温度保持恒定，这就给实际应用带来不少麻烦。

同理，我们可以推导 γ_{41} 的横向和纵向电光效应及半波电压。

利用上述方法可以分析其它晶类的线性电光效应。常用的 KDP 型晶体电光效应的一些参数列于表 11.1 中，表中列出的电光系数所附带的符号 σ 和 s 分别表示在恒应力和恒应变条件下的值，横向半波电压表示在纵横比为 9:1 时的值。

表 11.1 KDP 型电光晶体的电光效应的一些参数

晶体	线性电光系数 (10^{-12}m/V)		半波电压 (KV)		波长 (μm)	折射率
			纵向	横向		
KH_2PO_4	γ_{63}^{σ}	−10.5	8.8	17.6		$n_o=1.5064$
(KDP)	$\gamma_{63}^{\varepsilon}$	9.7	9.6	19.1	0.656	$n_e=1.4664$
	γ_{41}^{σ}	8.6	11.2	22.4		
KD_2PO_4	γ_{63}^{σ}	−26.4	3.6	7.2		$n_o=1.5099$
(DKDP)	$\gamma_{63}^{\varepsilon}$	17.2	5.6	11.1	0.546	$n_e=1.4683$
	γ_{41}^{σ}	8.8	12.0	23.9		
$NH_4H_2PO_4$	γ_{63}^{σ}	−8.5	10.6	21.2		$n_o=1.5209$
(ADP)	$\gamma_{63}^{\varepsilon}$	5.5	10.4	32.8	0.656	$n_e=1.4763$
	γ_{41}^{σ}	24.5		7.74		
KH_2AsO_4	γ_{63}^{σ}	−10.9	18.5	17.0	0.656	$n_o=1.5632$
(KDA)	γ_{41}^{σ}	12.5	7.8	15.5		$n_e=1.5721$
RbH_2AsO_4	γ_{63}^{σ}	13.0	7.2	14.3	0.656	$n_o=1.56$
(RDA)						$n_e=1.52$

11.2.5 电光晶体材料

晶体的电光效应早在十八世纪就发现了，然而真正广泛地应用却是在激光发现之后才开始的．电光晶体在激光技术中主要用作高速光快门、Q 开关、光强度和光相位调制器、光偏转器、激光锁模以及大屏幕显示的靶面等等，综合起来，对电光晶体材料有如下基本要求：

(A) 电光系数要大，半波电压要低；

(B) 折射率要大，光学均匀性要好；

(C) 透明波段范围要宽，透过率要高；

(D) 介质损耗要小，导热性质要好，温度效应越小越好；

(E) 抗光伤能力要强；

(F) 晶体的物理化学稳定性要好，容易加工成合适的器件；

(G) 容易获得大尺寸、高光学质量的单晶。

目前在激光技术中，比较常用的有以下几类晶体:

(1) KDP 型晶体　这类晶体均较容易地从水溶液中生长得到，且光学质量也高，透过波段一般在 0.2～1.5μ，电阻率大于 $10^{10}\Omega$.cm，其中较突出的是氘化 KDP 晶体 (DKDP). DKDP 晶体的光学均匀性好，透过波段范围宽 (0.19～2.58μ)，透过率高达 95% 以上；电光系数 γ_{63} 较大，半波电压较低，而且随着温度的降低，电光系数γ_{63} 非线性地增加，在居里温度附近(～－50℃)，γ_{63}的值很高，因此半波电压可降到几十伏；而且 DKDP 晶体的介电常数小(～35)，介电损耗也小($<10^{-3}$)，电阻率高 ($>6\times10^{10}\Omega$.cm)，并容易从重水溶液中获得大尺寸晶体. 因此，在激光技术中得到广泛应用. 这类晶体的最大缺点是易潮解.

(2) ABO_3 型晶体　这类晶体多从熔体中生长，居里温度高，机械性能优良，有较大的介电常数和折射率，透过波段范围在 0.4～6.0μ 之间. 晶体结构多属于氧八面体或畸变的氧八面体结构，具有氧八面体结构的典型代表是钙钛矿型晶体，在 T_c 以上时，多属立方晶系的 O_h-$m3m$ 点群. 如 $KTaO_3$，KTN，$BaTiO_3$ 晶体等，它们大都具有较强的二次电光效应. 在 T_c 以下时则具有较显著的线性电光效应和压电效应，其缺点是要生长出优质的大单晶比较困难，而且抗光伤能力也较差.

具有畸变氧八面体结构的典型代表是 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$，其性能与前一类晶体相似.

铌酸锶钡 ($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$)、铌酸钡钠 ($Ba_2NaNb_5O_{15}$) 等晶体也是具有氧八面体结构的钨青铜型晶体. 这类晶体具有较大的横向电光效应，半波电压较低，而且抗光伤能力强，是一类具有发展前途的电光晶体，但这类晶体的成分都较为复杂，难以生长出高质量的单晶体.

综上所述，具有氧八面体结构的晶体大都属于铁电体，在 T_c 以下时都具有较强的一次电光效应，并与铁电体的自发极化强度 P_s 密切相关，半波电压 V_π 主要取决于 P_s 和介电常数 ε，即

$$V_{\pi} \propto \frac{1}{P_1 \varepsilon}。 \tag{11.48}$$

由此可见,电光效应的强弱与 P_1 和 ε 的乘积成反比,然而电光晶体要求有大的折射率 ($n^2 = \varepsilon$),因此,这就在某种程度上减低了这类晶体的优越性。

(3) AB型化合物　这类晶体的典型代表是 ZnS, CdS, GaAs, CuCl 等晶体,其中前三种晶体还具有压电和半导体性质.这些晶体大多数用于中远红外的电光器件,例如 CuCl 就是一种较为重要的电光晶体,透过波段范围在 0.4～20.5μ,但难以获得高质量的大尺寸单晶,这样在实际应用中就受到了限制.

(4) 杂类晶体　凡不属于上述三种类型的晶体都归为杂类晶体,如 $C_6H_{12}N_4$ (六甲基四氨), $C(CH_2OH)_4$, CsCl, $Gd_2(MoO_4)_3$, $K_2Mg_2(SO_4)_3$, $Bi_4(GeO_4)_3$, $LiNaSO_4$, La_2TiO_5, $LaNb_5O_{14}$, $Bi_{12}ZnO_{19}$, $K_3LiNb_5O_{15}$ 等等归于此类晶体,它们都有不同程度的线性电光效应。

至于有实用价值的二次电光效应的晶体,至今数量仍很少,其中钽铌酸钾 (KTN) 有可能成为一种有发展前途的二次电光晶体。

总之,随着激光技术的发展,电光晶体的应用也越来越广泛,寻求和合成新的电光晶体仍有许多工作要做。

§11.3　晶体的弹光效应与声光效应

当介质受到弹性应力或应变的作用时,介质的光学性质便发生改变,确切地说,介质的折射率就发生改变.这种由于应力(或应变)而使其折射率发生变化的现象称为弹光效应.声光效应是弹光效应的一种表现光波和声波同时射到晶体上,在一定条件下,声波和光波之间的相互作用可用于控制光束,例如光束的传播方向发生偏折、光束的强度和频率发生变化等,这些效应称为声光效应.当光通过介质中的声波而产生衍射后,光束发生偏转、频移和

强度变化，声光效应的应用就是利用这些衍射光束的特性。最早的应用仅限于某些物理性质的测量，例如：声场的能量分布，声衰减系数，声速、弹性系数以及弹光系数等的测量。随着激光和超声波技术的发展，声光效应又在光电子学技术中得到了广泛的应用。利用声光效应可制作出多种声光器件，例如：声光调制器，声光调 Q，声光锁模器和声光偏转器等。

11.3.1 弹光效应

晶体的折射率可用晶体的折射率椭球来描述，即

$$B_{ij}X_iX_j = 1, \tag{11.49}$$

式中，B_{ij} 称为介质隔离率张量，它的定义如下：

$$B_{ij} = (\varepsilon^{-1})_{ij} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij},$$

式中，ε 为光频介电常数，n 为折射率。式(11.49)也可改写为

$$B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 + 2B_{23}X_2X_3 + 2B_{31}X_3X_1 + 2B_{12}X_1X_2 = 1.$$

应力 σ 可使折射率椭球的大小、形状和取向发生变化。这一变化可用 ΔB_{ij} 来描述，即

$$\Delta B_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \Pi_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \tag{11.50}$$

式中 Π_{ijkl} 为四阶张量，称为压光系数，单位为 10^{-12} 米^2/牛顿。由于 Π_{ijkl} 是一个四阶张量，因此，它应有 $3^4=81$ 个分量，但由于四阶对称张量的性质与晶体的对称性的影响，其独立分量的数目可能减少很多，利用与证明 s_{ijkl} 对称性的相似方法可以证明

$$\Pi_{ijkl} = \Pi_{ijlk},$$

$$\Pi_{ijkl} = \Pi_{jikl},$$

这样，Π_{ijkl} 的独立分量的数目就由 81 个减少到 36 个，同弹性常数一样。当用矩阵元素来代替张量元素时，下标可以简化，即

$$\begin{array}{cccccc} B_{11} & B_{22} & B_{33} & B_{32,23} & B_{31,13} & B_{21,12} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ B_1 & B_2 & B_3 & B_4 & B_5 & B_6 \end{array}.$$

这样,式(11.50)可改写为

$$\Delta B_{mn} = \Pi_{mn}\sigma_n, \tag{11.51}$$

式中当 $n = 1, 2, 3$ 时,则 $\Pi_{mn} = \Pi_{ijkl}$;当 $n = 4, 5, 6$ 时,则 $\Pi_{mn} = 2\Pi_{ijkl}$。因子 2 的出现是由于式(11.50)中的切应力总是成对出现. 由于晶体对称性的影响,Π_{mn} 的独立分量还将进一步减少,下面举例来说明.

例 1. 斜方晶系的所有晶类的压光系数矩阵 Π_{mn} 共有 12 个分量,其矩阵形式可表示为

$$\begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \Pi_{23} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \Pi_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{66} \end{bmatrix} (12).$$

例 2. 正方晶系晶类 S_4-$\bar{4}$,C_{4h}-$4/m$ 的压光系数矩阵 Π_{mn} 共有 10 个分量,其矩阵形式可表示为

$$\begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} & 0 & 0 & \Pi_{16} \\ \Pi_{12} & \Pi_{11} & \Pi_{13} & 0 & 0 & -\Pi_{16} \\ \Pi_{31} & \Pi_{31} & \Pi_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & \Pi_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Pi_{45} & \Pi_{44} & 0 \\ \Pi_{61} & -\Pi_{61} & 0 & 0 & 0 & \Pi_{66} \end{bmatrix} (10).$$

例 3. 立方晶系晶类 T_d-$\bar{4}3m$,O-432,O_h-$m3m$ 的压光系数矩阵共有 3 个分量,其矩阵形式可表示为

$$\begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{11} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{12} & \Pi_{11} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} \end{bmatrix} (3).$$

弹光效应也可用应变 S 为变量来表示，即

$$\Delta B_{ij} = P_{ijkl} S_{kl} \qquad (i, j, k, l = 1, 2, 3). \qquad (11.52)$$

同样，使用简化下标后，式(11.52)的矩阵表示形式为

$$\Delta B_m = P_{mn} S_n \qquad (m, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6). \quad (11.53)$$

在应变下标中，切应变 $S_4 = 2S_{23}$，$S_5 = 2S_{31}$，$S_6 = 2S_{12}$，因而，$P_{mn} = P_{ijkl}$ 对所有 m, n 值都适用，即因子 2 是不出现的，与 Π_{mn} 一样，在一般情况下，$P_{mn} \neq P_{nm}$.

各晶系晶类的应变弹光矩阵 P_{mn} 与应力弹光矩阵 Π_{mn} 相似.

11.3.2 声光效应

当超声波通过晶体时，在晶体中产生时间和空间周期变化的弹性应变，将使晶体的折射率发生相应的周期变化，因而当光束通过这样的介质时，入射光的位相就受到超声波的调制，其结果通过超声波的介质所起的作用如同是一个位相光栅，光栅常数等于声波波长 λ_s，光束通过这样的光栅就产生衍射，由于实验条件不同，这种衍射有两种类型.

(1) 喇曼-内斯(Raman-Nath)衍射 当入射光与声波波阵面平行时，且 $l \ll \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$ 时，即在声光相互作用长度 (l) 比较短，超声频率 $f_s\left(f_s = \frac{V_s}{\lambda_s},\ V_s \text{ 为超声速度}\right)$ 比较低的情况下，出现正常衍射现象，即在中心未衍射的入射光束两侧出现若干对称的一级、二级和更高级的衍射光束，如图 11.9 所示. 各级衍射光的衍射方向可按下式计算:

$$\lambda_s \sin\theta_n = n\lambda \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots\cdots), \qquad (11.54)$$

式中，θ_n 为第 n 级衍射角，λ 为入射光波长. 在一般情况下，声

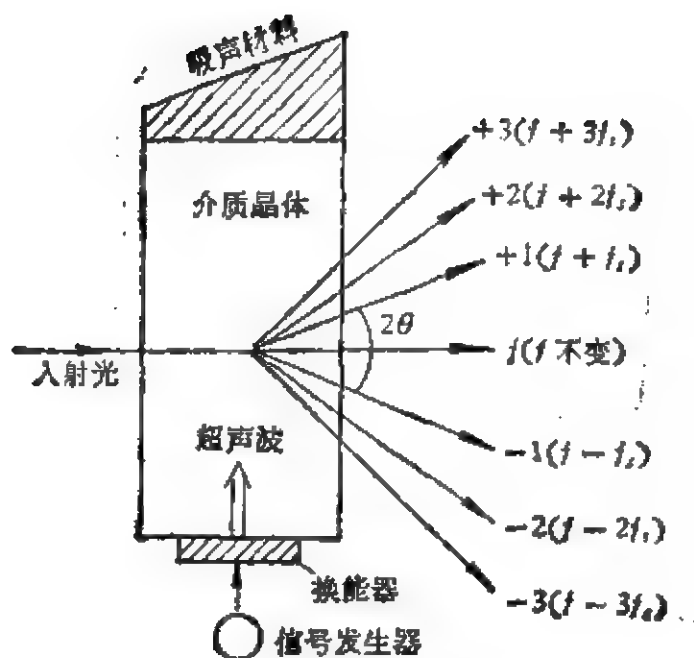


图 11.9 喇曼-内斯衍射示意图.

场越强，衍射光的强度越强，所出现的衍射波也越多。如果入射光束与声波阵面成一倾斜角 ϕ 时，在未衍射光束两侧仍然出现对称的各级衍射光束，如图 11.10 所示，衍射光束方向仍满足

$$\lambda_s \sin\beta_n = n\lambda \qquad (n=1,2,3\cdots\cdots). \qquad (11.55)$$

式中 β_n 为第 n 级衍射角。

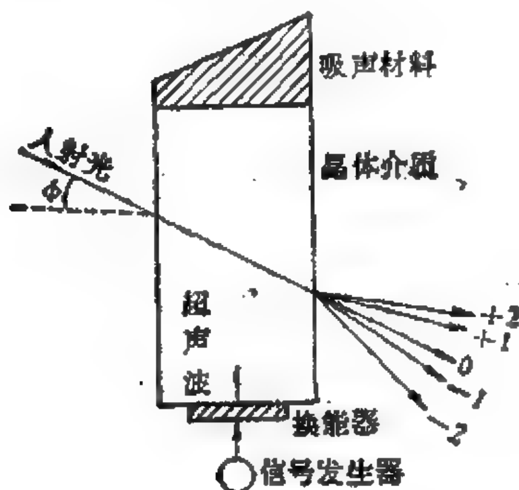


图 11.10 入射光与声波波阵面成一斜角 ϕ 时，喇曼-内斯衍射示意图.

当入射光束倾斜入射时，各级超声衍射光的强度随入射角 ϕ 改变而变化，在未衍射光束两侧的同级衍射线的光强度一般也不一样。

(2) 布喇格衍射　　如果 $l \gg \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$，即当超声波频率比较高(一般在 20 兆赫以上)时，声光相互作用长度 l 比较大的情况下，除 0 级衍射光外，只产生一级衍射光．光束的入射角等于衍射角，并满足布喇格条件

$$2\lambda_s \sin\theta = \lambda, \tag{11.56}$$

式中 θ 为光束的衍射角．这是正常衍射的一种特殊情况，在这种情况下的衍射可以看作是反射。

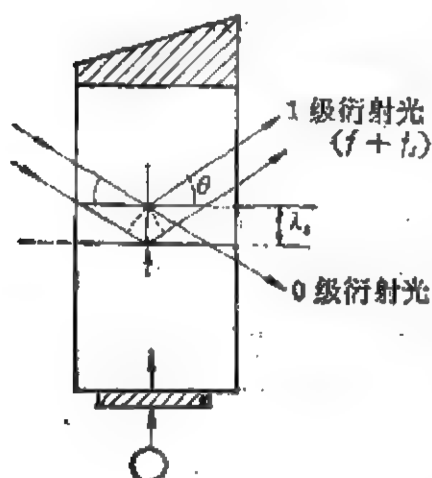


图 11.11　布喇格衍射示意图.

利用晶体的弹光效应，可以制作出多种声光器件，例如利用衍射光强度随超声波强度成正比的性质，可以制作出光强度调制器；利用衍射光频移的特性可以产生调频光等等.

11.3.3　声光晶体

在声光技术中，选择声光晶体材料是一个重要的问题，近些年来对声光晶体材料进行了大量的研究工作.

一种声光晶体材料的好坏大多采用声光品质因数的大小来衡量，一般要求品质因数要大．品质因数可表示为

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho v_s^3}, \tag{11.57}$$

式中，n 为晶体的折射率，p 为弹光系数，ρ 为晶体密度，v_s 为声速.

从式(11.57)可看出，要想得到 M_2 值大的晶体材料就要求该晶体的弹光系数要大、折射率要高，密度要小和声速要低等．当考

虑到超声波频带宽度的因素时，在某些特殊的器件设计中，品质因数有时采用另外两个定义，即

$$
\begin{aligned}
M_1 &= \frac{n^7 p^2}{\rho v_t}, \\
M_3 &= \frac{n^7 p^2}{\rho v_t^2}.
\end{aligned}
\tag{11.58}
$$

优良的声光晶体材料除了必须要求 M_2（或 M_1, M_3）大以外，还要求声衰减低，以便在声传播方向的不同位置上产生的衍射光，才不致于因声功率的衰减而使光强发生明显的改变。

另外还要求：声速随温度变化要小，晶体在所使用的光波波长范围内要求透光率高，光学均匀性好，即要求折射率要均匀等.

目前，最好的声光晶体材料为钼酸铅（$PbMoO_4$）和氧化碲（TeO_2）这两种晶体材料. 钼酸铅晶体具有高的声光品质因子，低的声损耗(即声衰减系数小)，在 0.42—3.9μm 光波段范围内透光率高，易于获得大而均匀的单晶，因此，它是一种优良的声光晶体材料.

氧化碲晶体具有极好的声光特性. 这种晶体的声速小，折射率和对可见光的透光率都高，声光品质因数也大，故它是很好的声光传输介质，易于从熔体中生长出大单晶，并可用来制作高性能的声光偏转器等. 对于探索与选择声光晶体来说，下列共同规律可作为重要参数:

1. 晶体中含有高极化率的离子，例如：含有 Pb^{2+}，Te^{4+}，I^{5-} 等离子，它的折射率高.

2. 低熔点晶体，一般熔点低的晶体较软，声速慢. 目前找到的大多数声光晶体的熔点都处于 700～1000℃ 的低温区.

3. 晶体中含有重离子，例如：Pb^{2+}，Te^{4+}，I^{5-} 重离子的晶体的密度大，声速就慢.

了解上述特点，有助于探索新的性能优异的声光介质材料. 一些常用的声光晶体材料的参数列于表 11.2 中.

表 11.2 几种声光晶体性能表

晶体	透过光波波长范围 (μ)	测量波长 (μ)	密度 (g/cm³)	声模式及传播方向	声速 Vs (1×10⁵ cm/s)	光的偏振	折射率 η	品质因数		
								M_1	M_2	M_3
熔凝石英	0.2—4.5	0.633	2.2	纵向	5.96	⊥	1.46	1.0	1.0	1.0
α-HIO_3	0.3—1.8	0.633	5.0	纵[001]	2.44	[100]	1.98	13.6	55	32
$PbMoO_4$	0.42—5.5	0.633	6.95	纵[001]	3.63	∥或⊥[100]	2.261	15.3	23.7	24.9
TeO_2	0.35—5.0	0.633	6.00	纵[001]	4.20	⊥[001]	2.274	18.5	22.8	25.6
$Pb(GeO_4)(VO_4)_2$	0.52—5.5	0.633	7.15	纵[001]	3.45	∥[001]	2.275	18.4	34.2	26.7
Tl_3AsS_4	0.6—12	0.633	6.20	纵[001]	2.15	∥[001]	2.825	138	230	—
Ge	2—20	10.6	5.33	纵[111]	5.50	∥	4.00	182	190	308
GaAs	1—11	1.53	5.34	纵[110]	5.15	∥	3.37	125	68	—
$LiNbO_3$	0.5—4.5	0.633		纵[1120]	6.57	∥	2.20	8.3	4.6	7.5
水	0.2—0.9	0.633	0.997	纵	1.49	任意	1.330	6.1	106	24

* 表中所列品质因数为对熔凝石英最大值的相对值.

§11.4 晶体的非线性光学效应

光在晶体介质中传播时，介质相应地要发生极化，当光频电场 E 较弱时，所产生的极化强度 P 可表示为

$$P = \chi E, \qquad (11.59)$$

式中 χ 为介质的线性光学极化率，χ 与介质的折射率 n 的关系为 $\chi = n^2 - 1$。

式(11.59)可用来描述传统光学通常所涉及的线性光学现象，诸如：光的折射、反射和吸收等。

当激光在晶体介质中传播时，光频电场 E 约为 10^7V/cm，这个场强度可与原子场的相比拟，这时介质的极化强度要出现非线性效应，它可表示为

$$P = (\chi + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \cdots)E, \qquad (11.60)$$

式中，$\chi^{(2)}$ 为二次非线性极化系数，$\chi^{(3)}$ 为三次非线性极化系数。通常 $\chi \gg \chi^{(2)}$，只有激光等高强度光源才会出现非线性光学效应。

$\chi^{(2)}$ 可引起二次谐波(倍频)，光混频，光参量振荡，线性电光效应和光整流等等。

$\chi^{(3)}$ 引起三次谐波(三倍频)，二次电光效应，双光子吸收以及受激散射等等。

11.4.1 二次谐波的发生

1961 年夫兰肯 (Franken) 等人利用红宝石激光器获得的相干强光，其波长为 6943 Å，当透过石英晶体时，产生波长为 3472 Å 的二次谐波，此光波频率恰好为红宝石激光频率的二倍，即所谓的倍频效应，从而也就开创了非线性光学的新领域。

11.4.2 非线性极化与倍频系数

(1) 非线性极化　现在，我们假定入射光的光频电场为

$$E(z,t)=E_1\cos(\omega_1 t+k_1 z)+E_2\cos(\omega_2 t+k_2 z). \qquad (11.61)$$

当入射光射到非线性晶体介质上时，其非线性极化的二次项为

$$P_2=2dE^2=2d[E_1^2\cos^2(\omega_1 t+k_1 z)+E_2^2\cos^2(\omega_2 t+k_2 z)+2E_1E_2\cos(\omega_1 t+k_1 z)\cos(\omega_2 t+k_2 z)], \qquad (11.62)$$

式中 d 为非线性极化系数，$2d=\chi^{(2)}$. 通过三角恒等式的运算，最后可求得

$$P_2=P_{2\omega_1}+P_{2\omega_2}+P_{\omega_1+\omega_2}+P_{\omega_1-\omega_2}+P_{直}, \qquad (11.63)$$

式中：

$$\left.\begin{aligned}P_{2\omega_1}&=dE_1^2\cos[2(\omega_1 t+k_1 z)],\\ P_{2\omega_2}&=dE_2^2\cos[2(\omega_2 t+k_2 z)],\end{aligned}\right\}\text{倍频效应} \qquad (11.64)$$

$$\left.\begin{aligned}P_{\omega_1+\omega_2}&=2dE_1E_2\cos[(\omega_1+\omega_2)t+(k_1+k_2)z] \quad (\text{和频效应}),\\ P_{\omega_1-\omega_2}&=2dE_1E_2\cos[(\omega_1-\omega_2)t+(k_1-k_2)z] \quad (\text{差频效应}),\end{aligned}\right\}\text{混频效应} \qquad (11.65)$$

$$P_{直}=d(E_1^2+E_2^2) \quad (\text{直流整流效应}). \qquad (11.66)$$

式(11.63)表示了极化波的传播，而且这些效应是同时产生的. 极化波能否产生足够强的倍频光，混频光以及如何从这些效应中选取其中的一个，使之比其它效应更有效的产生等，这还要取决于光的干涉加强的条件. 这个干涉加强的条件就是所谓的位相匹配条件. 如调节晶体的双折射或变化晶体的温度（通常称为角度匹配或温度匹配），以求达到这个条件而使晶体发生二次谐波.

(2) 倍频系数　假定光频电场为 $E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3)$，则光频电场在晶体中所产生的极化强度可写成下式:

$$P_i=\chi_{ij}E_j(\omega_1)+\chi_{ijk}E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)+\chi_{ijkl}E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3)+\cdots. \qquad (11.67)$$

光频电场二次项将引起非线性光学效应，相应的非线性极化分量可写成

$$P_i'(\omega_3)=\chi_{ijk}(\omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2). \qquad (11.68)$$

当晶体产生倍频光时，它与晶体的非线性极化系数 χ_{ijk} 密切相

关，如果 $\omega_1=\omega_2=\omega$，$\omega_3=2\omega$，从而可将式(9.68)改写为

$$P_i^{2\omega}=\chi_{ijk}^{2\omega}E_j(\omega)E_k(\omega), \tag{11.69}$$

$$\frac{1}{2}\chi_{ijk}^{2\omega}=\alpha=d_{ijk} \qquad (i, j, k=1, 2, 3).$$

χ_{ijk} 是理论分析时所常用的，而 d_{ijk} 则为实际使用时所常用的符号，称为倍频系数，它们均是三阶张量。根据三阶张量的性质，共有 27 个分量，只能存在于 20 种没有对称中心的压电晶类晶体中。从式(11.69)可以看出，$E_j(\omega)E_k(\omega)$ 的前后次序在理论上没有区别，即 d_{ijk} 中的下标应有 j，k 互换的性质，$d_{ijk}=d_{ikj}$，从而使 d_{ijk} 的分量减少到 18 个，采用将压电张量变换成矩阵的类似方法，可将倍频系数 d_{ijk} 改写成矩阵形式，这样式(11.69)可表示为矩阵的形式，即

$$\begin{bmatrix} P_1^{2\omega} \\ P_2^{2\omega} \\ P_3^{2\omega} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \times\begin{bmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ E_2E_3+E_3E_2 \\ E_1E_3+E_3E_1 \\ E_1E_2+E_2E_1 \end{bmatrix}, \tag{11.70}$$

d_{im} 习惯采用(厘米/静电伏特)为单位。

由于晶体对称性影响，倍频系数的独立分量数目将进一步减少，各晶类的推导结果与压电矩阵形式是完全一致，例如：

(i) 点群 D_3-32 (如水晶等)

$$\begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}(2)$$

(ii) 点群 D_{2d}-$\bar{4}2m$ (如 KDP 型晶体)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{bmatrix} (2)$$

(iii) 点群 C_{3v}-$3m$ (如 $LiNbO_3$ 等晶体)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} (4)$$

(3) 克莱门 (Kleinman) 对称条件　克莱门考虑到晶体内离子的质量远远大于电子的质量，在近红外到可见光波的范围内，当强光照射晶体时，晶体中离子的位移跟不上光频电场的周期运动，因此它对晶体的极化几乎没有什么贡献，而晶体的极化主要是电子极化的作用．此时晶体的非线性极化的自由能可写为

$$G = -\frac{1}{3}\chi_{ijk}^{(2)}E_iE_jE_k, \tag{11.71}$$

式中，$\chi_{ijk}^{(2)}$ 为非线性极化系数．

由于式(11.71)中的 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 对下标 ijk 都是对称的，称为全对称张量，所以独立分量的数目将进一步减少．既然 χ_{ijk} 的下标具有全对称的性质，而 $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}$，从而 d_{ijk} 也是全对称张量，即

$$d_{ijk} = d_{jik} = d_{kji} = d_{ikj} = \cdots\cdots,$$

这种全部互换对称被称为克莱门对称．晶体的倍频系数在不考虑克莱门对称条件时，d_{ijk} 的独立分量数目最多为 18 个，但当考虑此条件时，可进一步减少到 10 个．

克莱门对称条件一般都能满足，只有在远红外区，由于离子位移参于了极化作用，此条件才会遭到破坏．

各晶类的晶体都可推导出满足克莱门对称条件的 d_{im} 的矩阵形式，并经实验证明是十分可靠．例如：

(i) 点群 D_3-32 (如水晶等)

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}(1),$$

独立分量由 2 个减少到 1 个。

(ii) 点群 D_{2d}-$\bar{4}2m$（如 KDP 型晶体）

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}(1),$$

独立分量由 2 个减少到 1 个。

(iii) 点群 C_{3v}-$3m$（如 $LiTaO_3$ 晶体等）

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & d_{22} \\ d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{15} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}(3),$$

独立分量由 4 个减少到 3 个。

晶类 D_4-422，D_6-622 的 d_{im} 加入克莱门对称条件后，它们的独立分量数目则都降为零，即不可能产生倍频光了，因此，具有

表 11.3　非线性光学晶体的非线性光学系数

晶　　体	对称性	绝对值（10^{-12} 米/伏）	d_{im}/d_{36} (KDP)*
KDP	$\bar{4}2m$	$d_{36}=0.63$	1
$LiNbO_3$	3m	$d_{31}=-6.3$	10
		$d_{22}=3.6$	5.8
		$d_{33}=-47$	75
SBN	mm2	$d_{31}=-20$	31
		$d_{32}=-20$	31
		$d_{33}=-26$	42
$LiIO_3$	6	$d_{31}=-6.6$	11.9
		$d_{33}=-7.8$	12.4
Ag_3AsS_3	3m	$d_{31}=12.6$	20.0
		$d_{22}=13.4$	21.3
Se	32	$d_{11}=150$	240

* 精确测定 d_{im} 的绝对值是相当困难的，在实际应用中，多取 KDP 晶体的 d_{36} 或水晶的 d_{11} 作为基准，以求得其他晶体 d_{im} 的相对值。

倍频效应的晶类只有 18 种。

几种比较重要的非线性光学晶体的非线性光学系数见表 11.3。

11.4.3 晶体的位相匹配

用作倍频材料的晶体，除了要有比较大的非线性光学系数(即倍频系数)之外，还必须能够实现位相匹配。

当光波入射到非线性晶体内部时，如果光频电场很强时，在入射光波经过的各个地方均产生非线性极化波，各个位置的非线性极化波都发射出二次谐波。这些二次谐波在晶体中传播时会相互干涉，当二次谐波的位相一致时，就相互加强，当位相不一致时，则二次谐波相互干涉，结果便相互抵消，即观察不到倍频效应了。

显然，只有当入射光波的传播速度与二次谐波的传播速度相等时，晶体中各位置产生的二次谐波才能位相一致，二次谐波才能相互加强，这种情况称为位相匹配(Phase Matching)，简称 PM。

(1)位相匹配条件

在倍频过程前后，光量子体系遵守能量守恒，即

$$\omega_1 + \omega_1 = 2\omega_1 = \omega_2, \tag{11.72}$$

而位相匹配就意味着在倍频过程中动量守恒，即

$$k_1 + k_1 = 2k_1 = k_2 \tag{11.73}$$

或

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 = 0,$$

式中，ω_1，k_1 和 ω_2，k_2 分别表示基频光(频率与入射光相同)和倍频光的角频率和波矢量。

在倍频过程中折射率应当相等：

$$n_1(\omega_1) = n_2(\omega_2) = n_2(2\omega_1), \tag{11.74}$$

式中 $n_1(\omega_1)$ 为基频光的折射率，$n_2(\omega_2)$ 为倍频光的折射率。当满足式(11.73)所要求的条件时，则二次谐波具有相同的位相而相互加强，式(11.74)即为位相匹配条件。若 $\Delta k \neq 0$ 或 $n_1(\omega_1) \neq n_2(\omega_2)$，二次谐波就位相失配了，于是也就必然影响到倍频效应。

我们知道，几乎所有物质在光频范围内都存在着色散，基频波与二次谐波的速度不同，两者的折射率就不相等．一般 $n_2(\omega_2) > n_1(\omega_1)$，$\Delta k \neq 0$，由基频波在晶体中传播而与由它诱发的二次谐波之间出现了位相差，从而产生了干涉，妨碍了二次谐波的发生．因此，在光学上各向同性的等轴晶体，在正常色散频段内，原则上是不能实现位相匹配的．但对各向异性的晶体，由于具有自然双折射，在晶体的某个特定方向上传播的光，可以利用晶体的双折射来补偿晶体的色散效应（折射率随频率变化形成色散现象），使其倍频光与基频光的速度或折射率相等，故可以实现位相匹配的．

描述晶体位相匹配方向的最方便方法是利用折射率面，因为将折射率面上的任意点与原点相连，其方向为波矢量的方向，其距离为该方向的折射率．例如：单轴晶体的折射率曲面如图 11.12 (A)、(B) 所示．正光性单轴晶的 e 光折射率曲面与倍频光的 o

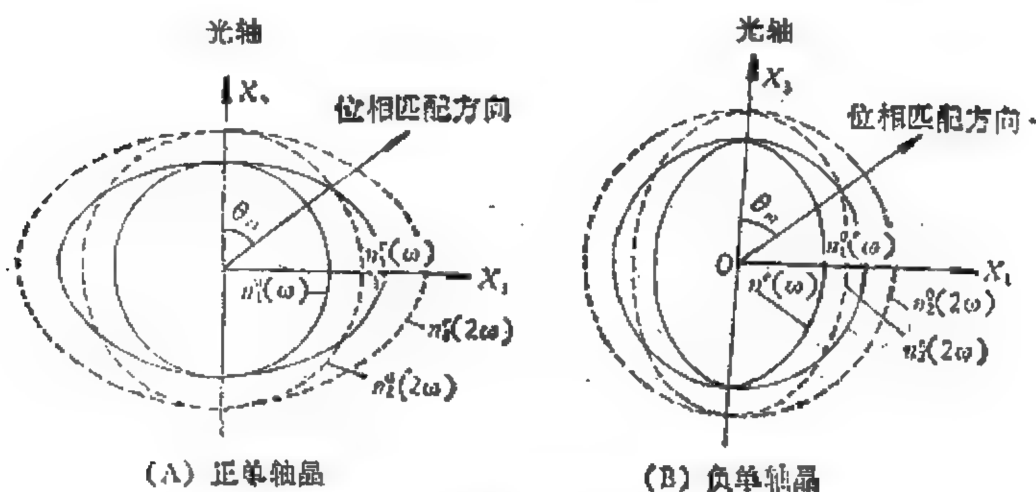


图 11.12 单轴晶满足位相匹配条件示意图．

光折射率曲面相交[图 11.12(A)]，负光性单轴晶的 o 光折射率曲面与倍频光的 e 光折射率曲面相交[图 11.12(B)]，两面相交处与原点（球心）相联的方向就是位相匹配的方向，位相匹配方向与光轴成 θ_m 角的圆锥面．在位相匹配方向上 $n_2^o(2\omega) = n_1^e(\omega)$ 或 $n_2^e(2\omega) = n_1^o(\omega)$．$\theta_m$ 称为位相匹配角，这正符合所要求的位相匹配条件．

11.4.4 单轴晶的位相匹配

从式(11.70)可以看出，即使基频波电场振幅是一样的，但电场方向不同时，则产生的非线性极化波的振幅大小也因方向而异，例如：当 $E_1=E$，$E_2=E_3=0$ 时，则极化波的三个分量为 $p_1^{2\omega}$，$p_2^{2\omega}$，$p_3^{2\omega}$ 分别为 $d_{11}E^2$，$d_{21}E^2$，$d_{31}E^2$。如果 $E_1=E_3=0$，$E_2=E$ 时，则极化波 $p_i^{2\omega}(i=1,2,3)$ 的三个分量变为 $d_{12}E^2$，$d_{22}E^2$，$d_{32}E^2$。这两种情况是不同的。(11.69)和(11.70)两式告诉我们，电场任何两个分量之间的乘积对极化强度振幅矢量的每一个分量都有贡献。同时从另一方面来看，无论是基频极化波还是倍频极化波在晶体中传播时一定要分解成两个独立传播的波，在单轴晶体中就是 o 光与 e 光。位相匹配有两类匹配方式。第一类匹配方式称为平行式，常称为第 I 类相匹配，即基频光电场矢量在某一特定线偏振方向上的分量的平方项产生倍频极化场，这里分为两种情况，一种为基频波中的两个 o 光电场分量的乘积对 e 光极化波的贡献，称为 o + o = e 匹配，另一种为基频波中的两个 e 光电场分量的乘积对 o 光极化波的贡献，称为 e + e = o 匹配。 第二类匹配方式称为正交式，常称为第 II 类相匹配，即基频光电场矢量在两个互相垂直的特定偏振方向上的分量的乘积项起作用时所产生的倍频极化场，这里也分为两种情况，一种为基频波中一个 e 光电场分量和一个 o 光电场分量乘积对 e 光极化波的贡献，称为 e + o = e 匹配；另一种为基频波中一个 e 光电场分量和一个 o 光电场分量乘积对 o 光极化波的贡献，称为 e + o = o 匹配。至于 ee — e，oo — o 这两种方式无法满足位相匹配条件，因此不能产生倍频光。

第 I 类位相匹配条件为

$$
\begin{aligned}
&n_2^o(2\omega)=n_1^e(\omega) \qquad (\text{正单轴晶 } e+e=o),\\
&n_2^e(2\omega)=n_1^o(\omega) \qquad (\text{负单轴晶 } o+o=e).
\end{aligned}
\tag{11.75}
$$

第 II 类位相匹配条件为

$$\frac{1}{2}[(n_1^o(\omega)+n_1^e(\omega)] = n_2^o(2\omega) \qquad (\text{正单轴晶 } o+e=o),$$

$$\frac{1}{2}[(n_1^e(\omega)+n_1^o(\omega)] = n_2^e(2\omega) \qquad (\text{负单轴晶 } e+o=e).$$

$$(11.76)$$

能够实现第 I 类和第 II 类位相匹配的单轴晶晶类见表 11.4.

表 11.4　能实现第 I 类和第 II 类位相匹配的单轴晶晶类

<table>
<tr><th>第 I 类</th><th>第 II 类</th><th colspan="2">位相匹配特性</th></tr>
<tr><td>6mm　−
6　−
$\bar{4}$2m　−
4mm　−
4　−
$\bar{4}$　−</td><td>6mm　+
6　+
$\bar{4}$2m　+
4mm　+
4　+
4　+</td><td>这些晶类在
$\theta_m=90°$ 时
$d_{有效}$具有最大值</td><td rowspan="2">这些晶类在
$\theta_m=90°$ 时
$d_{有效}\neq 0$</td></tr>
<tr><td>3　−
3m　−</td><td>3　+
3m　+</td><td>—</td></tr>
<tr><td>$\bar{6}$2m　−,+
$\bar{6}$　−,+
3m　+
32　−,+</td><td>$\bar{6}$2m　−,+
$\bar{6}$　−,+
3m　−
32　−,+</td><td>这些晶类在
$\theta_m=0°$ 时
$d_{有效}$具有最大值</td><td rowspan="2">这些晶类在
$\theta_m=90°$ 时
$d_{有效}=0$，但
$\theta_m\neq 90°$ 时
$d_{有效}\neq 0$</td></tr>
<tr><td>$\bar{4}$2m　+
4　+</td><td>$\bar{4}$2m　−
4　−</td><td>—</td></tr>
<tr><td>6mm　+
622,　−,+
6　+
4mm　+
422　−,+
4　+</td><td>6mm　−
622　−,+
6　−
4mm　−
422　−,+
4　−</td><td colspan="2">这些晶类对于 θ_m 的一切
值均有 $d_{有效}=0$</td></tr>
</table>

极化波振幅和电场振幅之间的比例常数，称为有效倍频系数 $d_{有效}$，当然，不同的匹配方式得出的 $d_{有效}$ 是不一样的．$d_{有效}$ 应是若干 d_{ijk} 以及入射基频波方位角的函数．现在，我们具体地分析一下负单轴晶体中实现第 I 类位相匹配的方法． 在负单轴晶体中，

$n_o > n_e$，o 光的折射率 n_o 与 θ 角无关，而 e 光折射率 n_e 与 θ 角有关，由折射率椭球体可求得

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2}, \tag{11.77}$$

式中 θ 为波矢量 $\mathbf{k}$ 与光轴的夹角。

由于色散的关系，频率为 2ω 和 ω 时的折射率曲面的大小不同，如图 11.12(B) 所示。若 $n_o^\omega > n_e^{2\omega}$，那就有可能找到一个角度 θ_m，在这个与光轴成 θ_m 的圆锥面上，正好 $n_o^\omega = n_e^{2\omega}(\theta_m)$，即：o 光的基频波沿 θ_m 传播，而且所产生的倍频光 e 光也沿着此方向传播，那么，这样就满足了负单轴晶位相匹配条件，θ_m 就是位相匹配角，将此位相匹配条件 $n_o^\omega = n_e^{2\omega}(\theta_m)$ 代入式(11.77)，可求得

$$\frac{\cos^2\theta_m}{(n_o^{2\omega})^2} + \frac{\sin^2\theta_m}{(n_e^{2\omega})^2} = \frac{1}{(n_o^\omega)^2} = \frac{1}{(n_e^{2\omega})^2}, \tag{11.78}$$

解之可得

$$\sin^2\theta_m = \frac{(n_o^\omega)^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}. \tag{11.79}$$

若能分别测得 n_o^ω，$n_e^{2\omega}$，$n_o^{2\omega}$ 等折射率的值，代入上式就可求得位相匹配角 θ_m，从而也就能确定了 PM (Phase Matching) 方向。

对于 KDP 晶体，设基频波波长 $\lambda_0 = 0.6940\mu m$，倍频波波长 $\lambda = 0.3470\mu m$，其折射率数值为

$$n_e^\omega = 1.465,\ n_e^{2\omega} = 1.481,$$

$$n_o^\omega = 1.505,\ n_o^{2\omega} = 1.538.$$

将上述这些值代入式(11.79)，可求得 θ_m 值

$$\theta_m = 50.4°.$$

对于正单轴晶而言，它的第 I 类位相匹配条件为

$$n_o^{2\omega} = n_e^\omega(\theta).$$

它的基频波为 e 光，它的倍频波为 o 光，所要满足的位相匹配条件为

$$n_o^{2\omega} = n_e^\omega.$$

关于单轴晶的第 II 类位相匹配，可以利用式(11.76)分别求出

正单轴晶与负单轴晶的位相匹配角 θ_m，以确定 PM 的方向，关于这个问题在这里就不再作论述。

11.4.5 双轴晶的位相匹配

由于双轴晶折射率曲面为一极其复杂的双层曲面，不存在旋转对称轴，因而不象单轴晶体那样是以光轴为中轴、半角为 θ_m 的圆锥面作为位相匹配条件。由于折射率曲面的复杂性，理论上计算位相匹配角必须求助于电子计算机，以求得基频波与倍频波折射率曲面交截的地方。

目前已有不少重要的倍频晶体，例如铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)，钛磷酸钾 ($KTiOPO_4$) 等晶体均属于双轴晶体，今后还可能出现属于双轴晶的更多更好的倍频晶体材料，因此进一步了解与研究双轴晶的位相匹配的问题很有必要。

晶体的非线性光学性质，除了上述的倍频效应外，尚有混频、参量振荡、受激散射效应、多光子吸收等其他非线性光学现象，这些在现代光学中均有重要作用，关于这些方面的内容，读者可参阅有关专著。

11.4.6 非线性光学晶体材料

非线性光学晶体是发展非线性光学的关键材料，为了使激光技术得到充分应用，首先要研究和探索的工作就是非线性光学晶体的结构、性能和应用等。

综合起来看，对非线性光学晶体的要求如下：

(A) 要有较大的非线性光学系数 d_{ijk}，

(B) 能实现位相匹配，即要求有较大的双折射率和合适的折射率的色散关系；

(C) 能容易生产出光学均匀性好的大单晶体；

(D) 透过的波长范围要宽，对入射光和倍频光的吸收要小；

(F) 有良好的抗激光损伤的能力等等。

常用的几种类型的非线性光学晶体叙述如下：

(1) KDP 型晶体　在这类晶体中最常使用的晶体有磷酸二氢钾 (KDP),磷酸二氘钾 (KD*P),砷酸二氘铯 (CDA),磷酸二氢铵 (ADP),砷酸二氘铷 (RD*A) 等晶体. 该类晶体较突出的优点是: 透过波段的短波边缘深入到紫外区,可实现 $\theta_m = 90°$ 的位相匹配,容易从水、重水溶液中生长出光学均匀性好的大单晶体等. 缺点是: 容易潮解等,但 KDP 型晶体仍是目前广泛使用的一类非线性光学晶体。

(2) 铌酸盐晶体　在这类晶体中最常使用的有铌酸锂($LiNbO_3$),铌酸钡钠 ($Ba_2NaNb_5O_{15}$) 等晶体。

铌酸锂晶体的非线性光学系数比 KDP 型晶体的高一个数量级,而且能实现 $\theta_m = 90°$ 位相匹配,但缺点是该晶体易受激光损伤,晶体的双折射的梯度较大等. 此后又生长出一些钨铜型结构的铌酸盐晶体,铌酸钡钠就是其中的一例,该晶体倍频效率很高,不会受激光损伤,也能获得 $\theta_m = 90°$ 位相匹配,但缺点是该晶体是从熔体中提拉法生长的,故很难生长出光学均匀性好的优质晶体。

(3) 碘酸盐晶体　这类晶体包括 α-HIO_3, α-$LiIO_3$, KIO_3, NH_4IO_3 等晶体,其中最常用的为 α-$LiIO_3$ 晶体,它的非线性系数略高于 $LiNbO_3$ 晶体的,其透过波段也较宽,易于从水溶液中生长出光学均匀性好的优质晶体,抗激光损伤也较好,它可作为 Nd:YAG 激光器的倍频晶体,将 1.06μm 近红外激光转换为 0.53μm 绿光,其缺点是不能实现 90° 位相匹配,这种晶体也易于潮解等。

(4) 作为非线性光学晶体用的半导体晶体　这类晶体包括: Se, Te, GaAs, CdSe, HgS, Ag_3AsS_3, Ag_3SbS_3, $AgGaS_2$, $ZnGeP_2$, $CdGeAs_2$ 等晶体,这类晶体的特点是透过波段深入到红外区,非线性光学系数很高,适应于红外激光的倍频和混频,其缺点是难以实现 90° 的位相匹配. 这类晶体一般采用坩埚下降法生长,要想生长出光学均匀性好的大单晶体也是比较困难的.

(5) 新型的非线性光学晶体　在这里我们仅举尿素晶体的例子. 尿素晶体属于正方晶系,点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$,为一种正单轴晶

体，用甲醇溶液能生长出光学均匀性好的单晶体，抗激光损伤能力较高，切割与抛光等晶体加工方法与 KDP 型晶体的类似，并具有可解理等优点。尿素晶体可实现 90° 位相匹配。尿素晶体是可用于位相匹配二次谐波的发生与在紫外和频的一种新型的非线性光学晶体，它的非线性系数约为 ADP 晶体的 2.5 倍。在 1.06 微米时，用粉末法测量尿素的非线性光学系数，其范围为 7×10^{-12}m/V ～1.7×10^{-12}m/V。目前的研究表明，非线性光学系数为 1.4×10^{-12}m/V 的尿素，在二次谐波时，可位相匹配至 238mμ（输出波长），尿素的紫外透过率较高，这种材料可成为很有实用价值的非线性光学晶体。在这里还要强调指出，可用于紫外倍频的晶体还有有机晶体和有机-金属化合物或络合物晶体，由于这类晶体的共价键的高度方向性的特性，分子中的基团易于畸变，使之有可能使这些有机金属晶体具有较大的非线性光学系数，同时，有机金属晶体具有较高的抗光伤的能力，因此，当前探索新型的有机或有机金属化合物或络合物非线性光学晶体材料已成为一个相当活跃的领域，国内有些单位也正在开展这方面的开拓工作。

参 考 文 献

[1] 李荫远、杨顺华编，非线性光学，科学出版社 (1974).

[2] 南京大学地质系编，晶体光学，人民教育出版社 (1961).

[3] Л. C. 别梁金、B. П. 彼得罗夫著，张树叶、王德滋译，结晶光学，地质出版社 (1956).

[4] G. R. 福尔斯著，陈时胜、林礼煌译，现代光学导论，人民教育出版社 (1980).

[5] F. T. 阿雷克、E. O. 舒尔茨-杜波依斯主编，《激光手册》翻译组，非线性光学和材料《激光手册》第四分册，科学出版社(1978).

[6] 蒋民华编，晶体物理，山东科技出版社(1980).

[7] Born M. and E. Wolf, Principle of Opeics, 4th. Ed. John Wiley and Sons, New York (1972).

[8] Ernest E. Wahlstron, Optical Crystallography, Filth Edition, John Wiley and Sons, New York (1979).

[9] E. A. Wood, Crystal and Light, Nostrand Princetion, New Jersey (1964).

[10] W. P. Mason, Crystal Physics of Interaction Processes, Academic Press, New York and London (1966).

[11] R. J. Pressley (Ed), Handbook of Lasers, The Chemical Rubber Co.

(1971).
[12] N. Bloembergen, Nonlinear Optics Academic Press New York and London (1977).
[13] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics London; Butterworths (1975).
[14] T. S. Narasimhamurty, Photoelastic and Electro-Optic Properties of Crystals, New York; McGraw-Hill (1981).

第十二章　晶体材料在新技术中的应用

晶体具有宝贵的物理性能，它能实现电、磁、光、声和力等的交互作用和转换，它是近代科学技术发展中不可缺少的重要材料。天然晶体无论在品种、质量和数量等方面，都远远不能满足近代科学技术发展的需要，因而促进了人工晶体的发展，特别是由于固体微电子学的日新月异的发展，更加需要品种繁多的大量的晶体材料，其中包括半导体晶体、电介质晶体、光学晶体、超硬晶体、绝缘晶体以及各种敏感晶体材料等。晶体材料处于材料科学发展的前沿，它与空间、电子、激光、红外、新能源开发等新技术密切相关。因此，晶体材料对近代科学技术的发展起到了重要的推动作用。例如：五十年代的半导体锗（Ge）和硅（Si）单晶的出现和应用，曾引起了电子技术的一场革命；六十年代红宝石（Cr^{3+}: Al_2O_3）掺钕钇铝石榴石（Nd: YAG）、固体激光器的制作成功，促进了激光技术的发展等。在材料、器件和应用三者的关系方面，材料是个关键；如果没有质量优良的材料，就不可能提高器件性能和制作出新的功能器件，当然也就更谈不上应用和推广。应用的需要是材料发展的驱动力。若一种新晶体材料在其一方面优于正在使用的晶体材料，而在其他方面的指标也不降低的话，那么，这种新晶体材料就会逐渐地用来取代原有的晶体材料，晶体材料就是这样受应用的驱动，而不断地向前发展。

本章仅就晶体材料在各种不同新技术领域中的应用，简要地加以阐明。

§12.1　半导体晶体材料的应用

半导体在人工晶体中占有头等重要的地位，现已形成了一个

独立的分支学科.半导体工业的发展来源于半导体单晶材料,它是微电子技术、光电子技术的主要基础材料.五十年代初,用提拉法生长出了锗(Ge)单晶,不久,又生长出了硅(Si)单晶.稍后,发展了锗(Ge)的区域提纯技术和硅(Si)的无坩埚区域提纯技术,从而成功地生长出高纯度的锗、硅单晶,大大地推动了半导体器件的发展,在点接触晶体管及 PN 结理论的基础上,再加上锗、硅单晶材料制作技术的发展,用合金法制成了合金结晶体管,并成功地将离子扩散技术用于制作晶体管的工艺过程中,制成了扩散型晶体管,并先后研制出了微合金扩散晶体管、台面型晶体管和合金扩散型晶体管等.六十年代初在制作晶体管的工艺上出现了革新的平面晶体管,其后,又发展了其他类型的晶体管,诸如:以量子电子学、能带理论为基础,利用半导体中的隧道效应、肖特基势垒等,研制成功了隧道二极管、肖特基势垒二极管、雪崩二极管以及 MOS 场效应晶体管等.由于晶体管平面工艺的提出和逐步完善,半导体集成电路得到了迅速的发展,集成电路是电子设备微小型化和提高工作可靠性的重要技术途径,它在空间研究、核武器、导弹、雷达、电子计算机和军事通信装备以及民用等方面均已广泛地得到了应用.最初的半导体集成电路,只包括十几个单元电路,而现在已能在单块硅单晶片上制成包括成千上万个元件,上千个电路的大规模集成电路,而其稳定性与可靠性的关键在于使用的硅单晶片的质量.与此同时,当前利用单晶硅制成 2500 安、4000 伏的高压大功率可控硅和整流器已用于工业.不同类型的硅光电池定型生产以及各种不同类型的半导体单晶敏感器件的应用,均已逐步地得到推广.

在半导体晶体材料中,目前,除了向大直径、高纯度、高均匀度以及无缺陷的方向发展的硅单晶以外,近些年来,人们对 III—V 族半导体晶体材料也发生了浓厚的兴趣,这是因为 III—V 族半导体晶体材料能满足多种性能的需求.这种半导体晶体材料在新技术中的应用,主要用于包括高速信号处理、通信、传感、显象以及许多其他方面.用金属-半导体场效应晶体管、结型场效应晶体管、双

极晶体管、肖脱基二极管、发光二极管、光探测器、光波导、声表面波和其他功能器件的各种组合元件构成的集成电路正在不断探索、发展和应用。当前，高质量的砷化镓(GaAs)单晶，不仅可用来实现高频特性，而且是一种优异的压电半导体晶体材料。锑化铟(Insb)单晶是一种优良的红外敏感晶体材料。

§12.2 压电晶体材料的应用

法国 P. 居里和 J. 居里兄弟俩于 1880 年在石英和电气石等晶体的某些特定方向上施加压力时，发现了压电效应。压电效应的应用首先是在压电学的摇篮——法国开始的，1916 年有人将石英板激励作发射器和水下高频声波接受器，1919 年制成了罗息盐晶体的电声元件，1921 年制成了石英晶体谐振器，随后，在频率控制、滤波器、振荡器等方面也开始使用压电晶体。第二次世界大战期间，由于海军的需要，美、苏等国家对水溶性磷酸二氢铵(ADP)、磷酸二氢钾（KDP）等压电晶体进行了大量研制，并大量地用于海底探测和声纳等方面。水晶（α-SiO_2）具有频率稳定的特性，这是一种较理想的压电晶体材料，可广泛地应用于制作谐振器、滤波器、换能器和声表面波器件等。到了八十年代的今天，由于电子技术的需求，大大地促进了人工水晶的研究和发展，其产量也大幅度地增长，据最新报道，仅日本的人工水晶年产量已达 10 多吨。

近些年来，人们又研制成功了许多新型的压电晶体，主要有钙钛矿型结构的铌酸锂（$LiNbO_3$）、钽酸锂（$LiTaO_3$）、铌酸钾（$KNbO_3$）、钽酸钾（$KTaO_3$）等晶体，和钨青铜型结构的铌酸锶钡(SBN)、铌酸钡钠（BNN）和铌酸钾锂（$K_{1-x}LiNbO_3$）等晶体，以及层状结构的钛酸铋和锗酸铋等晶体。利用压电晶体制成的器件，种类繁多，从军用到民用，例如：利用晶体的压电效应制成的传感器有：振动速度计、血压计、呼吸心音测定器、拔力测定器、压电按钮和流体监控器等，利用晶体的逆压电效应可制成延迟线(它是一种延迟电信号的装置)，滤波器、放大器和压电键盘等；利用压

电振子的伸缩性能，可制作位移发生器、压电继电器、压电毛细管注液器、压电泵和压电阀门等。在压电器件中，发展既快，而又用得最多的是超声换能器，这种超声换能器在军队中是用于水下接收和发射，在民用中是用于超声医疗、探伤、清洗和乳化等。在同一仪器装置中，既可利用晶体的压电效应，又可利用其逆压电效应，便可构成一种具有特殊功能的压电器件，诸如：压电陀螺、线性加速计和压电变压器等。

§12.3 热释电晶体材料的应用

现代的红外技术，可以说是从第二次世界大战期间开始的，首先进入到军事技术，然后又应用到工农业生产领域中去。其他学科，如半导体、电子学、致冷技术、激光技术等的发展，又为红外技术的发展提供了基础。到六十年代前期，相继出现了热敏型的高莱管、光导型的硒化铅(PbSe)、锑化铟（InSb）等晶体的一系列红外探测器。六十年代中期，先后出现了热敏类的热释电探测器，所用的晶体材料为硫酸三甘肽（TGS）晶体系列。硫酸三甘肽晶体系列是当前国内外研究得最多的一种热释电晶体。到了七十年代，又相继出现了性能更好的铌酸锂、钽酸锂、钛酸铅($PbTiO_3$)、锗酸铅（$Pb_5Ge_3O_{11}$）等热释电晶体。

关于掺杂 TGS 和钽酸锂晶体两种热释电探测器的应用范围在国内现已逐渐得到推广，例如：利用这两种探测器可作为红外分光光度计的接收器、红外分光测量系统、傅里叶光谱仪接收器、远红外激光测定器、对辐射功率定标、激光通信中的接收器、红外辐射测温等。

在国外，各种类型的热释电红外探测器件已广泛地用于国防、医疗、工业和家用电器等领域，诸如：入侵报警、火灾报警、非接触测温、温度异常控制、烹调控温和高级玩具等。

作为红外成象器件之一的热释电摄象管，自从 Handi 在 1965 年第一次提出来以后，现已取得很大的进展，应用范围逐渐得到了

推广.最初关于热释电摄象管的研制工作主要集中于英、法等欧洲国家,近年来,美、苏、日等国家发展地也相当迅速,我国也有商品化的定型生产产品.热释电摄象管的成象系统具有价廉、功耗小,不需要致冷、结构紧凑、便于携带、操作简便、有较好的灵敏度及其分辨率等优点,在军事、医疗和民用等方面都有广泛的用途.它主要用于:安全监视、火情定位、遥控温度、医学成象、探测障碍物等等.

随着热释电摄象管性能的不断提高与改进,其应用范围正在逐步扩大,它在红外热成象方面将占有相当重要的地位。

§12.4 磁性晶体材料的应用

磁性材料可分为金属磁性材料和非金属磁性材料两大类.金属磁性多晶材料(如:硅铁合金、铁镍合金等)在电力、电信和自控等方面都得到了广泛的应用.铁氧体是属于非金属磁性材料,它是由铁和其他一种或多种金属组成的复合氧化物,如:尖晶石结构型铁氧体的化学成分式为 $MeFe_2O_4$ ($Me = Mn^{2+}$, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} 等).铁氧体磁性材料可分为软磁铁氧体、硬磁铁氧体、旋磁铁氧体、矩磁铁氧体和压磁铁氧体等五种.软磁铁氧体如锰锌铁氧体 $Mn\text{-}ZnFe_2O_4$ 和镍锌铁氧体 $Ni\text{-}ZnFe_2O_4$ 等,这种铁氧体在较弱的磁场作用下易磁化,也易退磁化,主要用作各种电感器件,如滤波器磁芯、变压器磁芯、天线磁芯、偏转磁芯以及多路通信等的记录磁头的磁芯等.而钡铁氧体 ($BaFe_2O_4$) 等硬磁铁氧体(又称永磁铁氧体)主要用于电信器件中的录音器、微音器、拾音器、电话机以及各种仪表中的磁铁等.旋磁铁氧体,又称微波铁氧体,如镁锰铁氧体($Mg\text{-}MnFe_2O_4$)、钇铁石榴石铁氧体 ($3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, $Me = Y^{3+}$, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}, $\cdots$),它们主要用于雷达、通信、导航、遥测、遥控等电子设备.矩磁铁氧体是指具有矩形磁滞回线的铁氧体,如:镁锰铁氧体 ($Mg\text{-}MnFe_2O_4$) 和锂锰铁氧体 ($Li\text{-}MnFe_2O_4$) 等,这种材料主要用作各种类型电子计算机的存储磁芯、在自动控制、雷达导航、宇宙航行、信息处理等方面也

得到不少的应用。所谓压磁铁氧体是指磁化时能在磁场方向作机械伸长或缩短，即有磁致伸缩现象，如：镍锌铁氧体（$Ni\text{-}ZnFe_2O_4$）、镍铜铁氧体（$Ni\text{-}CuFe_2O_4$）等，这种材料主要用于超声、水声、磁声、电信、水下电视、电子计算机和自动控制等器件。

就以上五种不同铁氧体的结晶状态而论，它们各有单晶、多晶和微晶或单晶薄膜等状态。一般工业生产的烧结铁氧体都是多晶体，多晶铁氧体是当前产量最大、应用最广的一类铁氧体材料，但鉴于某些特殊用途和特殊要求，而需要采用单晶或薄膜铁氧体。近几年来，随着通信、电视和电子计算机等新技术的发展和需要，更加促进了生长单晶或薄膜铁氧体的研究和发展。现已生产出来的单晶铁氧体有：Fe_2O_3，$NiFe_2O_4$，$MnFe_2O_4$，$Y_3Fe_5O_{12}$，MnZn 铁氧体和 NiZn 铁氧体以及磁性半导体等单晶，这些单晶材料主要用来作小型、快速电子计算机用的磁泡材料、微波集成电路器件和磁光材料等。

§12.5 压电晶体在声学方面的重要应用——声表面波器件

十九世纪八十年代，英国物理学家瑞利，从理论上研究了波在弹性固体表面上传播的特性，并首先发现了声表面波，声表面波是沿着介质表面传播的一种声波，它的传播速度和波长比电磁波约小 5 个数量级，它的大部分能量集中在厚度约为 1 个波长的介质表层内。第二次世界大战以后，由于电子设备迫切需要多功能和小型化，人们就试图利用声表面波技术来研制电子器件。六十年代实现了利用一个压电换能器可将电能转换为声能或者用声能转换为电能的设想，从而加速了声表面波技术的发展，使各具特色的声表面波器件如雨后春笋般地相继涌现，出现了一系列不同用途、不同品种和规格的声表面波器件产品。声表面波器件的发展在很大程度上取决于适合作为基底的压电晶体材料的质量，而且对于不同的应用，对压电晶体材料的质量要求也是不同的。例如：作

为换能器的材料，要求大的有效机电耦合系数；作为声传播材料，则要求声表面波传播损耗小；作为声放大材料，要求既是良好的半导体又是优异的压电晶体材料．压电晶体用于作声表面波器件时具有温度特性好、传播损耗小的特点，适合于制作高频声表面波器件．

当前，声表面波器件使用的压电晶体材料，主要有水晶（α-SiO_2）、铌酸锂（LN）、钽酸锂（LT）、锗酸铋（$Bi_{12}GeO_{20}$）、锗酸锂（Li_2GeO_3）等单晶体．声表面波技术问世只不过才有二十多年的历史，但现在已研制成功的，且具有各种特色的声表面波器件就有许多种类，诸如：滤波器、延迟线、谐振器、振荡器和放大器等，这些器件具有小型化、可靠、设计灵活和多功能的优点．声表面波器件在军事上广泛用于雷达、通信、电子对抗、宇航等领域；在民用方面，声表面波滤波器是民用电子设备中用得最多、最广的一种声表面波器件，如电视接收机中的中频滤波器、立体声收音机、录音机中的滤波器、电视发射机的残余边带滤波器、电视图象解调器的奈氏滤波器、电视差转机的滤波器、频道显示系统的梳齿滤波器、电视微波接收系统的滤波器和电缆电视滤波器等．根据目前的报道，全世界每年生产各类声表面波滤波器的数量已达千万件以上．

§ 12.6　光学晶体材料的应用

晶体在光学仪器中的主要应用是制作光学元件，光学元件的种类繁多，其范围是从早已采用的透镜、棱镜等光学元件开始，直到以光电子学为基础的半导体激光器、光电二极管以及集成光路等．光学元件若按照其功能进行分类时则可分为有源光学元件和无源光学元件两大类．有源光学元件又分为如下几种：发光元件，如：半导体激光器、固体激光器等；光接收元件，如：光电二极管、光导摄象管等；光控制元件，如：光调制元件、光偏振元件、光开关等；复合功能元件，如：集成光路等．无源光学元件又分为下述三种：

光传输元件，如：滤波器、偏振光元件、透镜效率元件等；复合结构元件，如：光可逆元件等；感光材料元件，如：可逆的或不可逆的感光材料等。

12.6.1 普通光学晶体的应用

自从1828年威廉姆尼科尔发明了偏光显微镜以后，人们就能够系统地研究天然矿物晶体的光学性质，至今偏光显微镜仍是研究晶体光学性质及其缺陷等的常规设备，而偏光显微镜的心脏就是由方解石晶体制成的尼科尔棱镜。晶体在光学仪器中的应用，最早是利用天然晶体，诸如：萤石（CaF_2）、天然水晶（α-SiO_2）、金红石（TiO_2）、方解石（$CaCO_3$）和天然云母等来制作棱镜、透镜、窗口、偏振片和补偿镜等，但是符合仪器所要求的透过率、均匀性与足够大尺寸的天然光学晶体却是比较少见的。因此，当前所使用的光学晶体大多数是依赖于人工晶体。晶体较非晶态玻璃的主要优点是：晶体的物理化学性能及其使用特性的多样性、晶体的折射率和色散变化比玻璃强得多、单晶具有双折射、高熔点和各向异性等特性。

近年来，国内有些单位为了增加一般光学晶体的机械强度，而采用了热锻的方法，例如用作红外大功率激光窗口的氯化钾（KCl）晶体的强化，热锻后可使其机械强度提高一个数量级，并能保持原来单晶一样的光学质量。大尺寸热锻氟化钙（CaF_2）晶体，热锻后仍保持着原来晶体的透明性，其红外与紫外的光学性能也可与单晶相媲美。热锻后的氟化钙晶体，据报道，其透红外光性能，在1—8微米波段的透过率为95%，并且晶体经多次锻压后，其质量更优。

12.6.2 激光晶体的应用

固体激光工作物质、光泵、聚光冷却系统、谐振腔和电源是固体激光器的基本组成部分。激光晶体与激光玻璃(例如：钕玻璃)都是固体激光工作物质，但它们的物化性能和光谱特性却不相同。

在晶体中，激活离子处于长程有序结构的基质中，晶体基质的影响主要取决于晶格场的作用；而激光玻璃中的激活离子，则处于长程无序结构的玻璃基质中，主要取决于玻璃基质的极化作用。例如 Cr^{3+} 在晶格场中能出现特征荧光；但在玻璃中，由于基质的极化作用破坏了 Cr^{3+} 的 $3d$ 能级跃迁过程，因而不能出现荧光。因此，在玻璃基质中只能用有较好屏蔽的 $4f$ 层的稀土离子作激活剂，方能得到较窄的荧光。另外，在热学性能方面，玻璃热膨胀系数（$\sim 10\times10^{-3}℃^{-1}$）比红宝石（$Cr^{3+}$-$Al_2O_3$）晶体（$6\times10^{-6}℃^{-1}$）约差两个数量级，因此受热畸变很严重，而热导率又比晶体低一个数量级，影响到泵浦过程热量的发散。但是，玻璃却具有制备容易、成本低和比晶体储能高的特点。因此，在应用时，应根据固体激光器的工作方式、目的和要求来选择。

当前应用最多的激光晶体仍然是掺钕钇铝石榴石（Nd^{3+}-$Y_3Al_5O_{12}$，Nd^{3+}-YAG）晶体，最早使用的为红宝石（Cr^{3+}-Al_2O_3）晶体，研究得较为成熟的还有掺钕铝酸钇（Nd^{3+}-$YAlO_3$）晶体等。

近年来，固体激光技术发展的主要趋势表现在材料研究的多样化上。固体激光波长已延伸到真空紫外（0.28μm）至中红外（4.7μm）波段。终端声子，$5d$—$4f$ 跃迁和色心激光器的发展，使激光晶体进入可调谐领域。$5d$—$4f$ 跃迁的镧系离子研究最多的是Nd，H、Er，其次是 Tm，Yb 和 Pr 等。在终端声子激光晶体中，研究最多的为 Cr^{3+}:$BeAl_2O_4$，Ni^{2+}:MgF_2，Co^{2+}:MgF_2 等晶体。色心晶体以碱卤化物（如氯化钾（KCl）晶体）、单晶赋色、转型和稳定性的研究得为最多。另外，除研制五磷酸钕（NdP_5O_{14}）、四磷酸锂钕（$NdLiP_4O_{12}$）、硼酸铝钕（$NdAl_3(BO_3)_4$）等小尺寸化学计量比激光晶体外，还发展了大尺寸化学计量比激光晶体，如 $HO_3Al_5O_{12}$，$LiHOF_4$ 等晶体。

当前，随着激光技术的发展，固体激光器的种类愈来愈多，诸如：普通脉冲激光器、连续激光器、电光或声光调 Q 脉冲激光器、连续泵浦声光调 Q 激光器、高频倍频激光器、锁模激光器以及固体可调谐激光器（其中主要包括终端声子激光器、$5d$—$4f$ 跃迁激光

器和色心激光器等).

自激光技术出现以来,由于激光与以往的光源相比,具有许多新的特点,如:高方向性、高亮度、高单色性和高相干性等,因而它的应用范围也愈来愈广,它在工业、农业、自然科学、医疗和军事等各个领域中都得到了不同程度的应用。而且随着激光技术的迅速发展,应用的深度和广度也在日益扩大和加深.

固体激光器在工农业方面的应用有如:材料的加工。其中包括打孔、焊接、切割、划片、电阻器微调;激光热处理或退火,其中包括半导体快速生长与掺杂;以及利用激光化学法制作微电子器件等;激光育种和桑蚕诱发等.

固体激光器在自然科学方面的应用。如:激光光谱学对研究物质结构、固体物理等方面产生了深刻的影响;在光电子学领域中,激光通信、激光电视、激光雷达和激光制导等均已取得了很大的进展. 激光器也给化学带来了深刻的影响,如:激光催化、激光分离同位素和多光子化学等.

固体激光器在医疗方面的应用更为显著. 激光在医疗上的应用主要是基于激光束对生物体的基本效应,如:激光的热效应、光效应、压力效应和电磁效应等,利用这些效应,在眼科、外科和防治肿瘤等方面,均已取得实际的应用,如:在医疗上可用于开刀、气化、烧灼、凝固、止血、照射和诊断等方面的应用.

固体激光器在军事上的应用更是具有无比的潜力和威力,美、苏等国家均竞相发展,并已应用于激光测距、激光雷达、激光侦察、激光制导和激光武器等方面.

12.6.3 电光、声光和倍频晶体的应用

由于固体激光器的问世和激光技术的发展,光辐射控制装置有着广泛的应用,例如:利用电光调制器可以调制激光的强度,电光快门与激光器组合成Q开关激光器. 电光快门与双折射晶体配合,可制成数字偏转器. 利用晶体的电光效应可制成偏振光束连续偏转器等. 常用的电光晶体有磷酸二氘钾(KD_2PO_4)、碘酸锂

($LiIO_3$)、钽酸锂 ($LiTaO_3$)、碘酸锂 ($LiIO_3$)、铌酸钡钠 (BNN) 等晶体。

利用晶体的弹光效应，可制成声光调制器、声光偏转器、声光 Q 开关和声光可调滤光器等. 常用的声光晶体有锗酸铋($Bi_{12}GeO_{20}$)和二氧化碲 (TeO_2) 等。

自从 1961 年 Franken 等人首先观察到晶体的二次谐波产生以来，在非线性光学领域中产生了一次飞跃，将 1.06μm 的脉冲激光器作为光源，可产生从 200μm 到 4000mμ 的光谱区，而且基本上为连续方式的。用砷酸二氘铯 (CsD_2AsO_4) 或磷酸二氘钾 (KD_2PO_4) 倍频晶体，产生的二次谐波的转换效率高达 50% 左右，这个绿光可在磷酸二氢钾 (KDP) 晶体中再次倍频或者在砷酸二氢铷 (RbH_2AsO_4) 晶体中混频，可产生三次倍频光，这两个过程的转换效率均约为 25% 左右，这些晶体也是目前在紫外光方向上透过率较好的晶体. 新近根据有关报道，磷酸钛氧钾 ($KTiOPO_4$) 晶体是迄今性能最为全面优异的新型非线性光学晶体. 经全面性能鉴定后确认，我国首先研制成功的低温相偏硼酸钡 (β-BaB_2O_4) 也是一种性能极为优异的非线性光学晶体。

另外，利用晶体的非线性光学效应还可制作光参量振荡器，用以实现波长调谐，工作状态可以是脉冲，也可以是连续调谐的。

§ 12.7 超硬晶体材料的应用

我国自六十年代以来，人造金刚石已经得到很大的发展，现已由实验室逐步地走向工业化生产，金刚石的大量使用标志着我国工农业生产已达到了较高的水平. 金刚石具有优异的力学、热学、光学、声学和半导体等性能. 金刚石是发展工业、农业、国防和现代科学技术的重要的超硬材料，在自然界的物质中，它的硬度最高。

单晶金刚石可以用来制作表镶钻头、砂轮修正笔、硬度计的压硬头、车刀、拉丝模和航空仪表上的抗震支承轴等. 宝石级单晶金刚石可用来制作激光器窗口和热沉以及贵重的装饰品等。

多晶金刚石可用来制作加工工具、磨料和抛光粉等．金刚石加工工具，品种繁多，其中包括切割、铣磨和钻孔等．金刚石加工工具的应用范围很广，例如：在非金属材料方面的大理石、花岗岩、玻璃、各种耐火材料，玻璃钢、陶瓷、铸石和建筑材料加工等，经济效果与社会效益显著，潜力很大．

金刚石复合材料是切割难加工的理想工具材料，它既有金刚石那样的硬度和耐磨性，又具有烧结碳化钨那样的耐冲击性．金刚石复合材料是由零点几毫米厚的多晶金刚石层与几毫米厚的碳化钨基块在高温高压下结合在一起的超硬材料，可制成工具坯料，这种复合材料是一种效果很好的切削工具材料，也可用来制作拉丝模等．

氮化硼（BN）也是一种有发展前途的超硬材料，现正处在实验室研制阶段，在国内已初获成果．

§12.8　绝缘晶体材料的应用

云母是一种透明的片状晶体材料，它原是层状结构的硅酸盐矿物，有完全的解理面，极易分剥成薄片．云母具有良好的弹性、透明性、化学稳定性、高频绝缘性和较好的耐热性，可广泛地用于电子工业和近代科学技术中．云母是一种重要的绝缘材料，天然优质大块云母的产量有限，因此现在有些国家多以人工合成云母以弥补天然云母产量的不足．

我国从六十年代起开始研制人工合成云母，经过二十多年来的工作，现在在国内已逐步地形成一个新的工业体系，人工合成云母工业包括单晶云母和合成云母复合材料以及其应用等．人工合成云母一般是指氟金云母 [$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$]，其结构与天然云母 [$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$] 类同，它是由两层硅氧四面体层夹着一层镁氧八面体层组成的层状结构．因人工合成云母不含有结晶水，故使用温度远远超过天然云母，可高达 1100℃ 左右，它是一种优良的耐高温电绝缘材料，其用途多于天然云母．人工合成云母的

主要用途有：可作电子管撑板、电容器、耐热绝缘件、铂电阻温度计骨架以及透微波、X射线、核辐射线等的窗口材料；夜视仪显像屏、电子探针、X射线荧光光谱和分光晶体材料；长波中子单色器以及净化放射性废水的新型吸附剂等.

合成云母复合材料，主要包括合成云母粉、合成云母陶瓷、合成云母纸及其制品等. 合成云母粉可用作隔热材料、防火涂层；油漆、橡胶和塑料的填充剂以及耐热搪瓷等. 合成云母陶瓷广泛地用于电器、电热、仪表、高能离子加速器和离子氮化炉绝缘件等.合成云母纸及其制品大量用于家用电器、轻工和商业电热设备中等.

§12.9 敏感晶体材料的应用——敏感器件

实际晶体之所以具有敏感性能，其本质在于它不具有理想完整的点阵结构，而是存在着晶体结构缺陷. 晶体结构缺陷的基础为其秩序井然的点阵结构，晶体若具有无序的结构，那也就无所谓结构缺陷. 晶体结构缺陷的发生与变化是以其所具有的基质结构为基础，各种晶体结构缺陷的性质、数量和分布状态以及缺陷间的相互作用，造成了晶体的宏观物理性质的千差万别，这就是晶体结构敏感性能的来源，因此，晶体结构缺陷显然是理想完整晶体的敏感性能的关键所在. 晶体结构缺陷的种类繁多，有的是和理想点阵结构发生偏离，有的是其配位多面体发生了畸变，有的涉及到杂质或掺杂原子缺陷，有的化合物晶体组成为非化学计量比，有的对应于电磁结构中有序的跃迁，有的根本不是单晶体，而是多晶陶瓷或微晶薄膜，这时晶粒间界起着重要的作用与影响等. 晶体结构敏感性能表现在各个方面，诸如：热敏、气敏、湿敏、光敏、压敏、磁敏、放射线敏和化学敏等，很难由一点而窥知其全面. 晶体敏感性能的应用是用来制作敏感器件的.近几年来，关于敏感器件的研制工作已有很多报道，它是电子工业生产技术中重要的一大类电子器件. 敏感器件若按其功能来进行分类时，可分为气体敏感器、湿度敏感器、压敏感器、光敏感器、力敏感器、热敏感器、电子敏感

器、放射线敏感器和磁敏等器件．下面仅简要地介绍几种敏感器件的应用，借以说明其意义与作用．

12.9.1 气体敏感器

金属氧化物气体敏感器是利用它吸附气体后、伴随有电导率的变化来检测空气中各种易燃、易爆或有毒气体，以防止灾难性事故的发生，关于这方面的研制和应用现已引起人们的广泛兴趣．气体敏感器的主要特点是灵敏度高、响应速度快、配套电子线路简单、成本低和经济实用等．当前已经用于石油化工、煤气、冶炼、电子等工业技术和环境污染监测等领域中．使用最多的气体敏感材料是二氧化锡(SnO_2)或氧化锌 (ZnO) 等多晶烧结体，但现在已有人利用汽相法生长 SnO_2 或 ZnO 微晶薄膜来作为气体敏感材料，用这种材料所制作的气体敏感器的性能更优．

满足严格的化学计量比的 SnO_2 晶体或 ZnO 晶体是电绝缘体，只有当其组成偏离了化学计量比时，才会具有导电性，偏离的程度越大，导电性也就越好．引起未掺杂 SnO_2 晶体导电的因素有两种可能性，一种是过剩的 Sn 原子填充到晶格间隙；另一种是 Sn 原子按点阵结构规律排列，而部分阵点上的氧原子缺位．这两种情况都能使晶体中电子过剩，而表现出 n 型半导体的性质．

12.9.2 陶瓷多功能敏感器

关于研制陶瓷多功能敏感器可选用高温烧结金属氧化物陶瓷(多晶)作为敏感材料．例如：$MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷和 $(Ba,Sr)\cdot TiO_3$ 多孔陶瓷等．多孔陶瓷晶粒间有晶界或气孔，这种结构特点决定其具有致密陶瓷所不具备的独特的物理特性．由于陶瓷是由晶粒构成的，因而能使陶瓷介电体、磁性体或半导体的物性值接近其单晶值，陶瓷温度敏感器就是利用陶瓷的物性与温度的关系而制成的．另外，构成多孔陶瓷结构特性的晶界和气孔很容易吸附、凝缩水蒸气和各种气体，特别是半导体陶瓷，当结晶表面的晶界处吸附气体和水分时，其表面的电导率会发生敏锐的变化，湿度敏感

器和气体敏感器就是利用这种性质制成的，因此这种敏感器是多功能的．例如：$MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷敏感器，在 150℃ 以下时，反对水蒸汽敏感，但加热到 400—450℃ 时，对水蒸汽的敏感性能消失，而对酒精、烟等各种活性功能团的各种有机气体是敏感的，因此利用这种敏感器可用来检测水蒸汽、酒精和烧焦等．用 (Ba, Sr)TiO_3 多孔陶瓷制成的多功能敏感器，利用这种陶瓷体的介电常数与温度的相关性能来进行温度检测，同时可利用其表面上吸附的水分变化而产生的电阻变化来检测湿度．

敏感器件的多功能化是今后敏感技术的一个发展方向，为此，正确地理解敏感材料的物性基础是很有必要的．

12.9.3 超微粒子集成化敏感器

超微粒子的平均粒径约为几十埃(Å)．超微粒子集成化敏感器就是将气体、湿度以及温度敏感器集成在一块集成片上的复合敏感器，它具有多种检测功能．所用的敏感材料多为金属氧化物超微粒子敏感薄膜．

通常认为敏感器是一种能部分代替人的视觉、听觉、触觉、温觉、嗅觉和味觉等的功能器件，但能探测嗅觉和味觉等的敏感器至今尚未见报道过．

§ 12.10 生体功能材料的应用

用生体功能材料做的人工脏器代替因疾病或外伤而丧失功能的脏器的治疗方法，不仅可给患者以新的生命，而且这种治疗方法也是探索生命奥秘的一条新的途径，因此，国外十分重视对这类材料的研制．

生体功能材料包括高分子功能材料、无机非金属晶体功能材料、金属晶体功能材料、复合材料以及生物活性材料等．例如：生物陶瓷多晶材料已广泛地应用于人造牙齿、人造骨骼、人造关节、人造心脏瓣膜、人造眼睛等方面．

生体功能材料在生物化学适应性、感觉功能性、耐久性等方面还需要提高。当前，生体功能材料研究的尖端项目是人工心脏，它标志着生命科学和生体功能材料方面的研究的总水平。它要求材料具有很高的强度和抗凝性。要研制成具有这样优异强度和功能的新材料，人们尚需付出巨大的辛勤劳动。

参 考 文 献

[1] Robert P. Mandel 著，罗浩平、瞿志仁译 III—V 族半导体集成电路展望．固体工艺，中国电子学会主编 (1982.2).

[2] 〈苏〉A. A. 卡明斯基著，陈长康、林仲达译，激光晶体，科学出版社(1981).

[3] 周志刚等编著，铁氧体磁性材料，科学出版社(1981).

[4] «压电晶体技术»编辑部主编，压电晶体及其应用，上海科技文献出版社 (1978，1979).

[5] 李荫远、杨顺华编，非线性光学，科学出版社 (1974).

[6] 肖鸣山、宋道仁编，声表面波器件基础，山东科技出版社 (1979).

[7] 张福学，压电技术的回顾和展望，«压电与声光»编辑部，37(1981.1).

[8] 〈日〉电子材料工业会编，许昌琨、孟秀林、林江、许文义译，声表面波器件及其应用，科学出版社 (1984).

[9] 阿部惇、新田、恒治著，郭秀芬译，电子材料 (日)，21，41，73—77(1982).

[10] 中科院上海技术物理研究所，红外物理与技术，(1978.1).

[11] [日]田中哲郎等编，陈俊彦、王余君译，压电陶瓷材料，科学出版社 (1982).

附录 I　点群及其同形空间群

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
三斜	1	C_1	$P1$	C_1^1
	$\bar{1}$	C_i	$P\bar{1}$	C_i^1
单斜	2	C_2	$P2$	C_2^1
			$P2_1$	C_2^2
			$C2$	C_2^3
	m	C_s	Pm	C_s^1
			Pc	C_s^2
			Cm	C_s^3
			Cc	C_s^4
	$2/m$	C_{2h}	$P2/m$	C_{2h}^1
			$P2_1/m$	C_{2h}^2
			$C2/m$	C_{2h}^3
			$P2/c$	C_{2h}^4
			$P2_1/c$	C_{2h}^5
			$C2/c$	C_{2h}^6
斜	222	D_2	$P222$	$D_2^1=V^1$
			$P222_1$	$D_2^2=V^2$
			$P2_12_12$	$D_2^3=V^3$
			$P2_12_12_1$	$D_2^4=V^4$
			$C222_1$	$D_2^5=V^5$
			$C222$	$D_2^6=V^6$
			$F222$	$D_2^7=V^7$
			$I222$	$D_2^8=V^8$
			$I2_12_12_1$	$D_2^9=V^9$
	$mm2$	C_{2v}	$Pmm2$	C_{2v}^1
			$Pmc2_1$	C_{2v}^2

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
			$Pcc2$	C_{2v}^{3}
			$Pma2$	C_{2v}^{4}
			$Pca2_1$	C_{2v}^{5}
			$Pnc2$	C_{2v}^{6}
			$Pmn2_1$	C_{2v}^{7}
			$Pba2$	C_{2v}^{8}
			$Pna2_1$	C_{2v}^{9}
			$Pnn2$	C_{2v}^{10}
			$Cmm2$	C_{2v}^{11}
			$Cmc2_1$	C_{2v}^{12}
			$Ccc2$	C_{2v}^{13}
			$Amm2$	C_{2v}^{14}
			$Abm2$	C_{2v}^{15}
			$Ama2$	C_{2v}^{16}
			$Aba2$	C_{2v}^{17}
			$Fmm2$	C_{2v}^{18}
			$Fdd2$	C_{2v}^{19}
			$Imm2$	C_{2v}^{20}
			Iba_2	C_{2v}^{21}
			$Ima2$	C_{2v}^{22}
	$mmm = \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{2h}	$Pmmm$	$D_{2h}^{1} = V_h^{1}$
			$Pnnn$	$D_{2h}^{2} = V_h^{2}$
			$Pccm$	$D_{2h}^{3} = V_h^{3}$
			$Pban$	$D_{2h}^{4} = V_h^{4}$
			$Pmma$	$D_{2h}^{5} = V_h^{5}$
方			$Pnna$	$D_{2h}^{6} = V_h^{6}$
			$Pmna$	$D_{2h}^{7} = V_h^{7}$
			$Pcca$	$D_{2h}^{8} = V_h^{8}$
			$Pbam$	$D_{2h}^{9} = V_h^{9}$
			$Pccn$	$D_{2h}^{10} = V_h^{10}$
			$Pbcm$	$D_{2h}^{11} = V_h^{11}$
			$Pnnm$	$D_{2h}^{12} = V_h^{12}$
			$Pmmn$	$D_{2h}^{13} = V_h^{13}$
			$Pbcn$	$D_{2h}^{14} = V_h^{14}$

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
			Pbca	$D_{2h}^{15}=V_h^{15}$
			Pnma	$D_{2h}^{16}=V_h^{16}$
			Cmcm	$D_{2h}^{17}=V_h^{17}$
			Cmca	$D_{2h}^{18}=V_h^{18}$
			Cmmm	$D_{2h}^{19}=V_h^{19}$
			Cccm	$D_{2h}^{20}=V_h^{20}$
			Cmma	$D_{2h}^{21}=V_h^{21}$
			Ccca	$D_{2h}^{22}=V_h^{22}$
			Fmmm	$D_{2h}^{23}=V_h^{23}$
			Fddd	$D_{2h}^{24}=V_h^{24}$
			Immm	$D_{2h}^{25}=V_h^{25}$
			Ibam	$D_{2h}^{26}=V_h^{26}$
			Ibca	$D_{2h}^{27}=V_h^{27}$
			Imma	$D_{2h}^{28}=V_h^{28}$
正	4	C_4	$P4$	C_4^1
			$P4_1$	C_4^2
			$P4_2$	C_4^3
			$P4_3$	C_4^4
			$I4$	C_4^5
			$I4_1$	C_4^6
	$\bar{4}$	S_4	$P\bar{4}$	S_4^1
			$I\bar{4}$	S_4^2
	$4/m$	C_{4h}	$P4/m$	C_{4h}^1
			$P4_2/m$	C_{4h}^2
			$P4/n$	C_{4h}^3
			$P4_2/n$	C_{4h}^4
			$I4/m$	C_{4h}^5
			$I4_1/a$	C_{4h}^6
	422	D_4	$P422$	D_4^1
			$P42_12$	D_4^2
			$P4_122$	D_4^3
			$P4_12_12$	D_4^4
			$P4_222$	D_4^5

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
方			$P4_22_12$	D_4^6
			$P4_322$	D_4^7
			$P4_32_12$	D_4^8
			$I422$	D_4^9
			$I4_122$	D_4^{10}
	$4mm$	C_{4v}	$P4mm$	C_{4v}^1
			$P4bm$	C_{4v}^2
			$P4_2cm$	C_{4v}^3
			$P4_2nm$	C_{4v}^4
			$P4cc$	C_{4v}^5
			$P4nc$	C_{4v}^6
			$P4_2mc$	C_{4v}^7
			$P4_2bc$	C_{4v}^8
			$I4mm$	C_{4v}^9
			$I4cm$	C_{4v}^{10}
			$I4_1md$	C_{4v}^{11}
			$I4_1cd$	C_{4v}^{12}
	$\bar{4}2m$	D_{2d}	$P\bar{4}2m$	$D_{2d}^1=V_d^1$
			$P\bar{4}2c$	$D_{2d}^2=V_d^2$
			$P\bar{4}2_1m$	$D_{2d}^3=V_d^3$
			$P\bar{4}2_1c$	$D_{2d}^4=V_d^4$
			$P\bar{4}m2$	$D_{2d}^5=V_d^5$
			$P\bar{4}c2$	$D_{2d}^6=V_d^6$
			$P\bar{4}b2$	$D_{2d}^7=V_d^7$
			$P\bar{4}n2$	$D_{2d}^8=V_d^8$
			$I\bar{4}m2$	$D_{2d}^9=V_d^9$
			$I\bar{4}c2$	$D_{2d}^{10}=V_d^{10}$
			$I\bar{4}2m$	$D_{2d}^{11}=V_d^{11}$
			$I\bar{4}2d$	$D_{2d}^{12}=V_d^{12}$
	$4/mmm$	D_{4h}	$P\,4/mmm$	D_{4h}^1
			$P\,4/mcc$	D_{4h}^2
			$P\,4/nbm$	D_{4h}^3
			$P\,4/nnc$	D_{4h}^4

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
			$P4/mbm$	D_{4h}^{5}
			$P4/mnc$	D_{4h}^{6}
			$P4/nmm$	D_{4h}^{7}
			$P4/ncc$	D_{4h}^{8}
			$P4/mmc$	D_{4h}^{9}
			$P4/mcm$	D_{4h}^{10}
			$P4/nbc$	D_{4h}^{11}
			$P4/nnm$	D_{4h}^{12}
			$P4/mbc$	D_{4h}^{13}
			$P4/mnm$	D_{4h}^{14}
			$P4/nmc$	D_{4h}^{15}
			$P4/ncm$	D_{4h}^{16}
			$I4/mmm$	D_{4h}^{17}
			$I4/mcm$	D_{4h}^{18}
			$I4/amd$	D_{4h}^{19}
			$I4/acd$	D_{4h}^{20}
三	3	C_3	$P3$	C_3^1
			$P3_1$	C_3^2
			$P3_2$	C_3^3
			$R3$	C_3^4
	$\bar{3}$	C_{3i}	$P\bar{3}$	C_{3i}^1
			$R\bar{3}$	C_{3i}^2
	32	D_3	$P312$	D_3^1
			$P321$	D_3^2
			$P3_112$	D_3^3
			$P3_121$	D_3^4
			$P3_212$	D_3^5
方			$P3_221$	D_3^6
			$R32$	D_3^7
	$3m$	C_{3v}	$P3m1$	C_{3v}^1
			$P31m$	C_{3v}^2
			$P3c1$	C_{3v}^3
			$P31c$	C_{3v}^4

续 表

晶系	点群		空间群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
			$R3m$	C_{3v}^{5}
			$R3c$	C_{3v}^{6}
	$3m$	D_{3d}	$P31m$	D_{3d}^{1}
			$P31c$	D_{3d}^{2}
			$P3m$	D_{3d}^{3}
			$P3c$	D_{3d}^{4}
			$R3m$	D_{3d}^{5}
			$R3c$	D_{3d}^{6}
六	6	C_6	$P6$	C_6^{1}
			$P6_1$	C_6^{2}
			$P6_5$	C_6^{3}
			$P6_2$	C_6^{4}
			$P6_4$	C_6^{5}
			$P6_3$	C_6^{6}
	6	C_{3h}	$P\bar{6}$	C_{3h}^{1}
	$6/m$	C_{6h}	$P\,6/m$	C_{6h}^{1}
			$P\,6_3/m$	C_{6h}^{2}
	622	D_6	$P622$	D_6^{1}
			$P6_122$	D_6^{2}
			$P6_522$	D_6^{3}
			$P6_222$	D_6^{4}
			$P6_422$	D_6^{5}
			$P6_322$	D_6^{6}
	$6mm$	C_{6v}	$P6mm$	C_{6v}^{1}
方			$P6cc$	C_{6v}^{2}
			$P6_3cm$	C_{6v}^{3}
			$P6_3mc$	C_{6v}^{4}
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	$P\bar{6}m2$	D_{3h}^{1}
			$P\bar{6}c2$	D_{3h}^{2}
			$P\bar{6}2m$	D_{3h}^{3}
			$P\bar{6}2c$	D_{3h}^{4}

晶系	点　　群		空 间 群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
	$6/mmm$	D_{6h}	$P\,6/mmm$	D_{6h}^1
			$P\,6/mcc$	D_{6h}^2
			$P\,6/mcm$	D_{6h}^3
			$P\,6/mmc$	D_{6h}^4
立	23	T	$P23$	T^1
			$F23$	T^2
			$I23$	T^3
			$P2_13$	T^4
			$I2_13$	T^5
	$m3$	T_h	$Pm3$	T_h^1
			$Pn3$	T_h^2
			$Fm3$	T_h^3
			$Fd3$	T_h^4
			$Im3$	T_h^5
			$Pa3$	T_h^6
			$Ia3$	T_h^7
	432	O	$P432$	O^1
方			$P4_232$	O^2
			$F432$	O^3
			$F4_132$	O^4
			$I432$	O^5
			$P4_332$	O^6
			$P4_132$	O^7
			$I4_132$	O^8
	$\bar{4}32$	T_d	$P\bar{4}3m$	T_d^1
			$F\bar{4}3m$	T_d^2
			$I\bar{4}3m$	T_d^3
			$P\bar{4}3n$	T_d^4
			$F\bar{4}3c$	T_d^5
			$I\bar{4}3d$	T_d^6
	$m3m$	O_h	$Pm3m$	O_h^1
			$Pn3n$	O_h^2

续　表

晶系	点　　群		空　间　群	
	国际符号	熊夫利斯符号	国际符号	熊夫利斯符号
			Pm3n	O_h^3
			Pn3m	O_h^4
			Fm3m	O_h^5
			Fm3c	O_h^6
			Fd3m	O_h^7
			Fd3c	O_h^8
			Im3m	O_h^9
			Ia3d	O_h^{10}

附录 II　晶体物理坐标轴的定向规则

大多数晶体物理性质都是各向异性的，描述晶体物理性质的各向异性最简便方法是张量方法，而采用张量方法时，必须首先选定坐标系，一般都采用直角坐标系，并规定为右手坐标系，即三个坐标轴 X_1，X_2，X_3 符合右手螺旋规则，这就是晶体物理坐标系．此外，晶体都具有对称性，其对称性必然对晶体的物理性质产生一定的限制和影响，即对描述晶体物理性质的各阶张量产生影响，这种影响表现在张量的某些分量为零、相等或全部分量都为零(见本书第十和第十一章)．当晶体物理坐标轴相对于晶体选择不同的定向时，虽然晶体物理性质本身不发生任何改变，然而张量的分量值都大不相同．为使大家都有一个统一的表示方法，因此必须使晶体物理坐标轴有一个统一的选择规则．这些规则概述如下：

(1) 高级晶族　该晶族必然具有三个相互垂直的四次对称轴（包括四次对称反轴）或三个相互垂直的二次对称轴，因此选这三个方向作为晶体物理坐标轴。

(2) 中级晶族　凡中级晶族晶体都有一个高次对称轴（$n>2$），因此规定该高次对称轴为 X_3 轴；如果垂直于高次对称轴的平面内存在二次对称反轴(即对称面的法线方向)，则首先选择该方向为 X_1 轴（在垂直于高次对称轴方向的二次对称反轴都等效）；如果无二次对称反轴，则选择二次对称轴为 X_1 轴；如果既无二次对称反轴，又无二次对称轴，则 X_1 轴的选择具有任意性，但一般要指明所选择的 X_1 轴与某一晶面或晶棱间的相互关系．X_3 和 X_1 轴确定之后，显然与之垂直的方向便为 X_2 轴，但需要明确指出的是，$\bar{4}2m$ 晶类的 X_1 轴选择例外，规定它平行于二次对称轴，而不是二次对称反轴．

(3) 低级晶族　斜方晶系：该晶系具有三个相互垂直的二次对称轴或一个二次对称轴与两个相互垂直的对称面．单斜晶系：该晶系具有一个二次对称轴或二次对称反轴，一般选择该方向为 X_2 轴，X_1 轴(或 X_3 轴)的选择具有一定的任意性；三斜晶系：该晶系无对称轴，因此晶体物理坐标轴选择具有任意性．

晶体物理坐标轴与晶体学所采用的一般坐标轴是不同的．为了更清楚

表述，我们把用 X_1, X_2, X_3 表示的晶体物理坐标轴和晶体学中常用的 $X(a)$，$Y(b)$，$Z(c)$，$u(d)$ 坐标轴一并画在 32 种点群的极射赤平投影图中，见附表 I。

附表 I　32 种点群的极射赤平投影图和两种坐标轴的选取

对称名称＼晶系	三斜	单斜/斜方	正方	三方	六方	立方（等轴）
原始式 X	C_1-1	C_2-2	C_4-4	C_3-3	C_6-6	T-23
倒转原始式 $\bar{X}$	—	$C_s-m(\bar{2})$	$S_4-\bar{4}$	—	$C_{3h}-\bar{6}$	—
心式 X/m	$C_i-\bar{1}$	C_{2h}-2/m	C_{4h}-4/m	$C_{3i}-\bar{3}$	C_{6h}-6/m	T_h-m3
面式 Xm	—	C_{2v}-mm2	C_{4v}-4mm	C_{3v}-3m	C_{6v}-6mm	—
倒转面式 $\bar{X}m$	—	—	$D_{2d}-\bar{4}2m$	$D_{3d}-\bar{3}m$	$D_{3h}-\bar{6}m2$	$T_d-\bar{4}3m$
轴式 $X2$	—	D_2-222	D_4-422	D_3-32	D_6-622	O-432
面轴式 X/mm	—	D_{2h}-mmm	D_{4h}-4/mmm	—	D_{6h}-6/mmm	O_h-m3m

附录III　晶体物理性质矩阵表

凡属于同一点群的晶体，由于受其对称性的制约，它们具有的物理性质可能相同，也就是说，描述它们的物理性质的各阶张量形式或矩阵形式完全相同，差别仅仅在于各分量数值大小的不同而矣.因此，每一个点群所可能具有的各类物理性质可用矩阵形式列成一个表，由此表就可查得各晶类所应具有的物理性质．但该表除包括本书所讨论过的物理性质外，同时还列出了各向同性介质的物理性质矩阵．为了正确地利用此表，需要作以下几点说明：

(1) 表中各部位代表的物理性质

$g\ \ \pi\ \ p$	$c\ \ s$	γ
$d\ \ \chi^{(A)}$	$\chi^{(B)}$	$\chi\ \ \varepsilon$ $\beta\ \ \alpha$

χ:线性极化率矩阵

ε:介电常数矩阵

β:介质隔离率矩阵

α:热膨胀系数矩阵

d:压电常数矩阵

γ:线性电光系数矩阵

$\chi^{(A)}$:非线性光学系数矩阵

$\chi^{(B)}$：考虑克莱门近似对称后，非线性光学系数矩阵

g:二次电光系数矩阵

π:应力弹光系数矩阵

p:应变弹光系数矩阵

s:弹性柔顺系数矩阵

c:弹性刚度系数矩阵

(2) 图中符号的意义　·表示等于零的分量；●表示不为零的分量；·—·表示相等的分量；·—○表示数值相等但符号相反的分量；⊙表示数值为与之相连的“•”分量数值的两倍，但对于 $\chi^{(A)}$ 和 p 矩阵而言，两者

相等；⊙表示数值为与之相连的“·”分量数值的二倍，但符号相反．对于 $\chi^{(A)}$ 和 P 矩阵，则二者相等，而符号相反；χ 表示 $\pi_{66}=\pi_{11}-\pi_{12}$，$p_{66}=\frac{1}{2}\cdot(p_{11}-p_{12})$，$s_{66}=2(s_{11}-s_{12})$，$C_{66}=\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$，$g_{66}=g_{11}-g_{12}$．

（3）**关于 χ，ε，β，α 等符号的说明** χ、ε、β、α 同属于二阶对称张量，其矩阵也是对称的，但图中没有把对应相等的分量用线连起来．对于 c 和 s 矩阵，由于 $C_{mn}=C_{nm}$，$s_{mn}=s_{nm}$，因此，矩阵中对应项都是相等的，但为了不使图形过于紊乱，对低级晶族没有把对应相等的分量都用线连起来．

（4）**矩阵形式与定向之间的关系** 本表所列的矩阵形式都是根据附录 II 所采用的晶体物理坐标轴定向规则推导出来的，如果晶体物理坐标轴采用不同的定向，则矩阵形式可能发生很大变化，例如点群 C_2-2的压电常数矩阵，如果二次对称轴（2）选为 X_3 轴，则矩阵形式变为

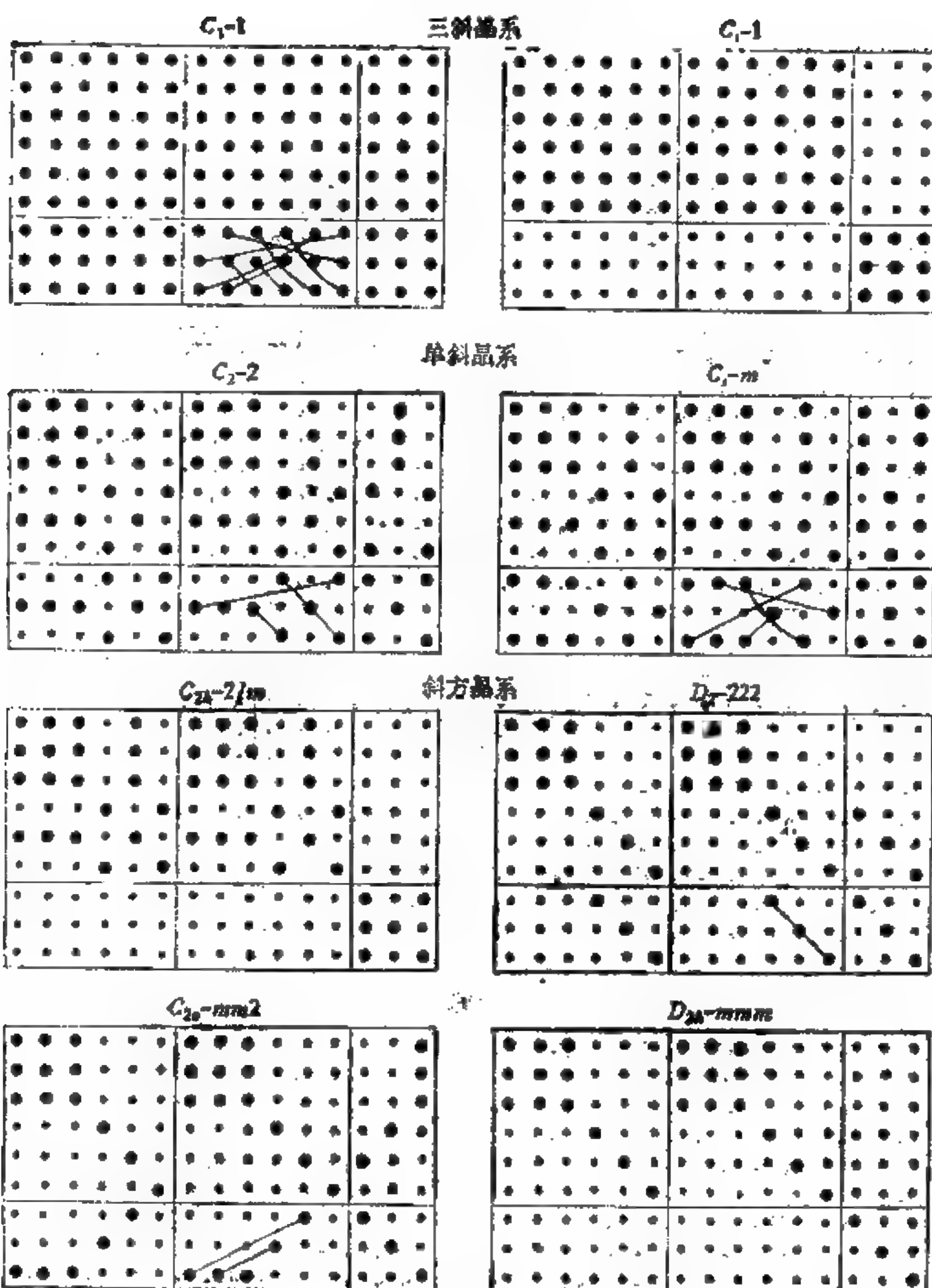
$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot \end{pmatrix},$$

但如果将二次对称轴(2)选为 X_1 轴，则矩阵形式变为

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \end{pmatrix},$$

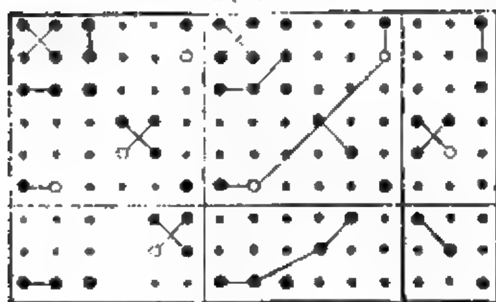
甚至，如果晶体物理坐标轴任意定向，则矩阵的 18 个分量可能都不为零．

晶体物理性质矩阵表

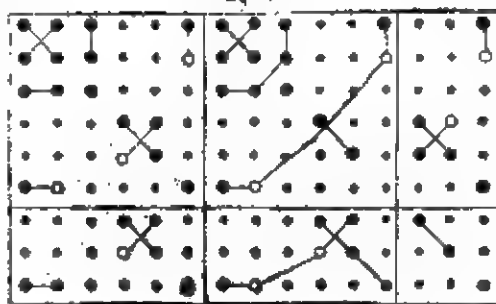


正方晶系

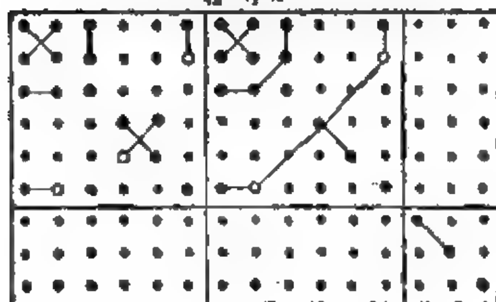
C_4-4



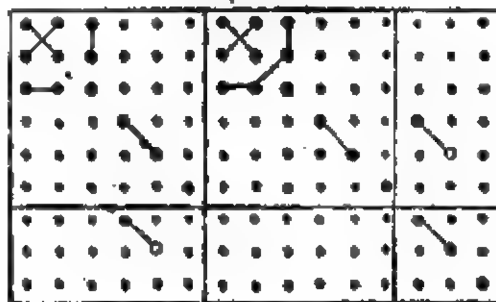
S_4-$\bar{4}$



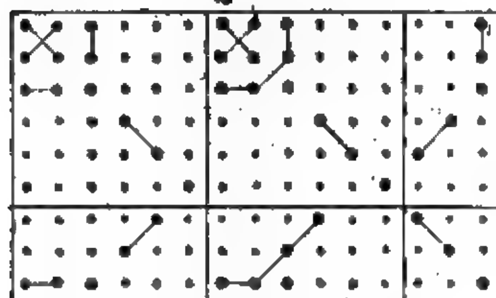
C_{4h}-4/m



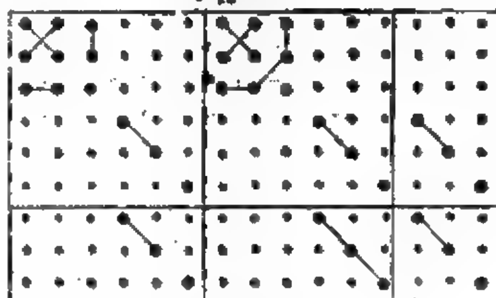
D_4-422



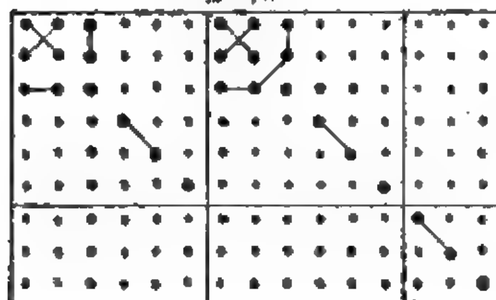
C_{4v}-4mm



D_{2d}-$\bar{4}$2m

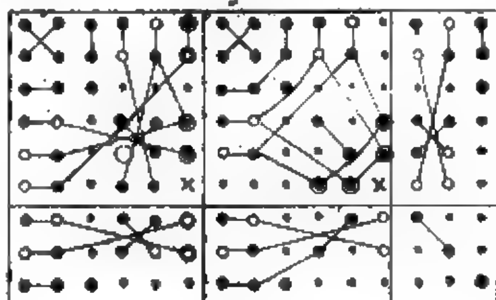


D_{4h}-4/mmm

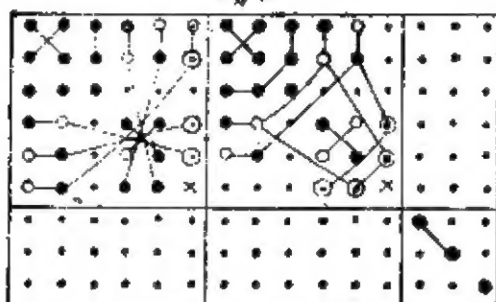


三方晶系

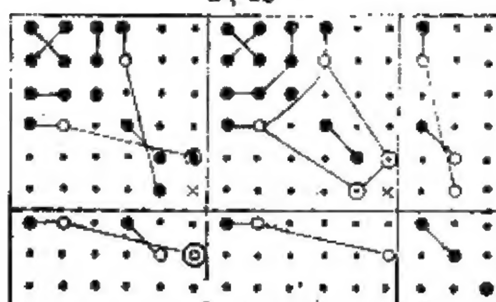
C_3-3



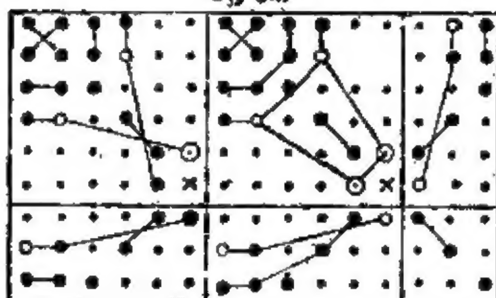
C_{3i}-$\bar{3}$



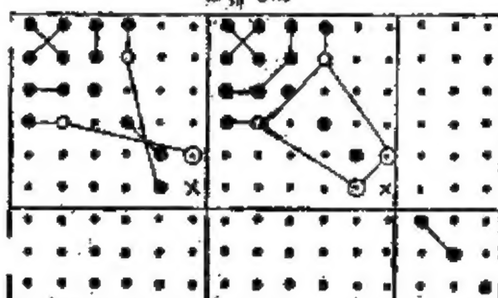
D_3-32



C_{3v}-3m

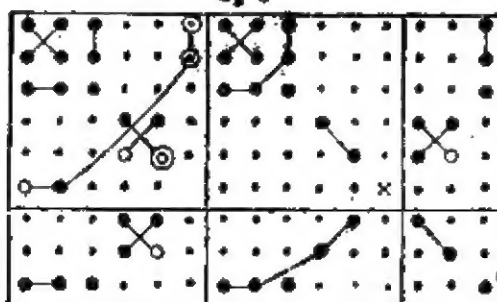


D_{3d}-$\bar{3}m$

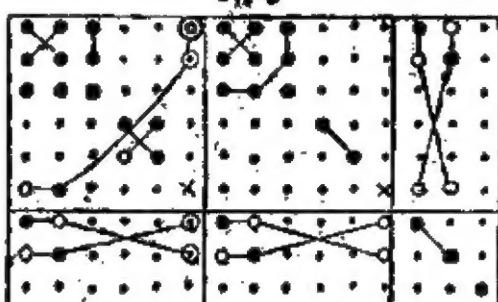


六方晶系

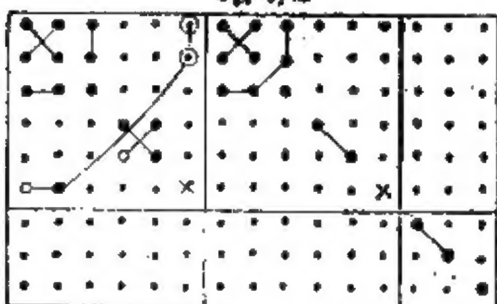
C_6-6



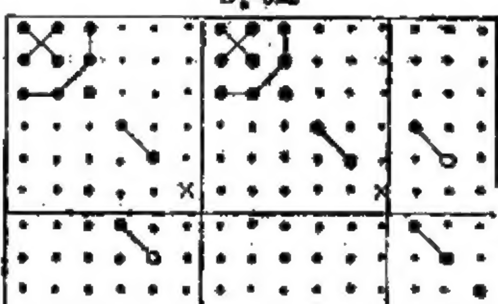
C_{3h}-$\bar{6}$



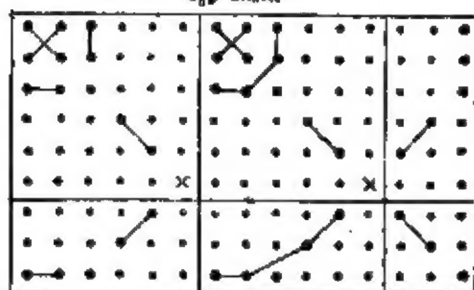
C_{6h}-6/m



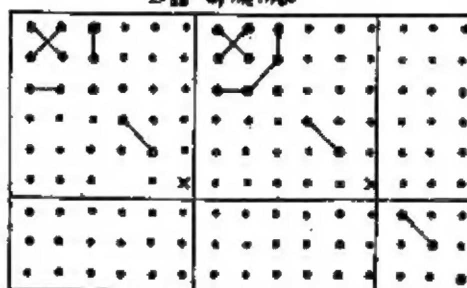
D_6-622



C_{6v}-$6mm$

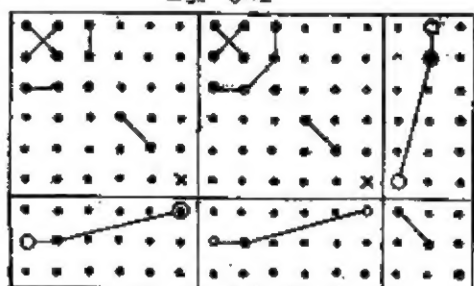


D_{6h}-$6/mmm$

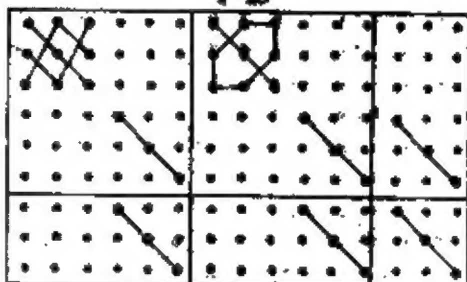


立方晶系

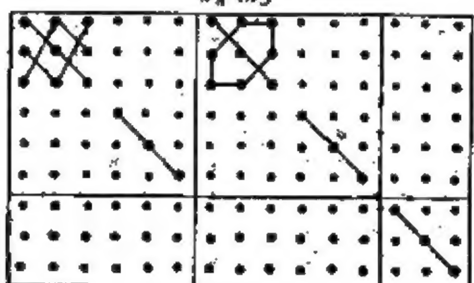
D_{3h}-$\bar{6}m2$



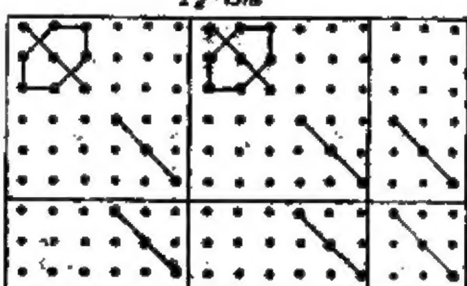
T-23



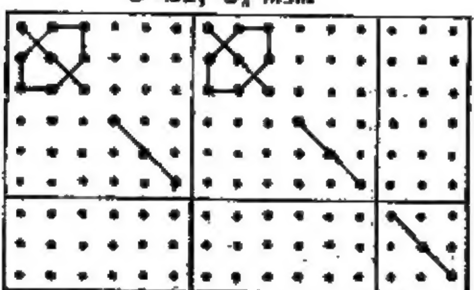
T_h-$m3$



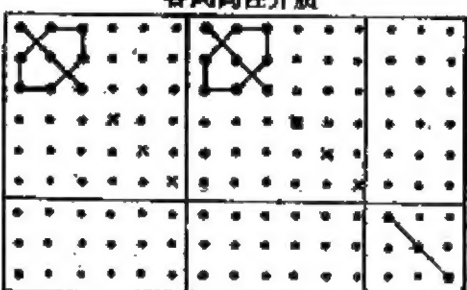
T_d-$\bar{4}3m$



O-432，O_h-$m3m$



各向同性介质



后　记

本书是我长期从事教学、科研实践的总结．在编写的过程中，著者除了全面地考虑系统性以外，重点突出了“近代”与“基础”两个环节，以使本书既可用作大专院校有关专业师生及研究生的参考用书，又可供从事晶体材料与晶体生长工作的科技人员使用．

根据近代晶体的定义，晶体的分布是极其广泛的，可以说，我们是生活在一个“晶体世界”里．钢铁、陶瓷、建筑材料……以及自然界存在的岩石、矿物……等等，无一不是由结晶物质组成的，对于这些量大面广的材料的重要性，人们早已熟悉和了解，但为了透彻地说明问题，现仅以单晶材料为例来作进一步的说明．单晶材料不仅广泛地应用于半导体器件、微电子学器件、固体激光与红外器件、光学仪表元件以及各种敏感器件等等，而且也是发展新技术、新工艺的必不可少的基础材料；此外，单晶材料还是研究固体理论的关键样品材料．晶体结构的知识与观点可用来分析各种材料的组成、结构和性能以及它们之间的关系，因此，我们可以说，材料科学的基础就是近代晶体学．另外，由于各近代学科之间的相互渗透，相互促进，使得近代晶体学与矿物学、化学(特别是结构化学)、金属学、固体物理学、磁学、药物学和分子生物学等学科的关系越来越密切．

本书在编写的整个过程中，始终得到了中国科学院院长卢嘉锡教授的热情鼓励、支持和帮助；中国科学院物理所吴乾章先生、张乐潓先生也给予多方的支持，并审阅了原稿，吴先生还亲自为本书写了前言；本书的初稿，承蒙中国科院上海硅酸盐所由仲维卓，谭浩然、李德宇、华素坤、侯朝阳和陈永平等同志组成的审改小组进行了全面、系统、认真的审查和修改，提出了许多宝贵的意见；山东大学晶体材料研究所王民同志审阅了本书关于晶体物理部分的

内容，并作了补充与修改；陈金庚同志审阅了第七章，提出了修改意见；吕孟凯和魏景谦两同志抄写了初稿；刘清舜同志负责本书图表的照相；张红和张旗两同志对原稿进行了校对和最后的定稿抄写工作；山东大学的领导及有关同志也给予了大力支持和帮助；还要指出的是，自从我调到北京工业大学工作后，本书的编写工作也受到了北京工业大学的校领导与环化系同志们的重视、支持和关心，使本书得以最后顺利完成。现借此机会，对上述为本书的出版付出了辛勤劳动的专家和同志们表示衷心的谢意。

此外，王希敏老师除参加本书的第一、四、十二章的部分编写工作外，还从制定该书的编写大纲到具体章节的内容编排、从收集资料到最后定稿等也都付出了大量的劳动，特此感谢。

由于水平有限，书中难免存在差错和不妥之处，请读者批评指正。

著者